

ADDITIONEN VON ALLENYLKATIONEN AN ALKENE

von
Englbert Bäuml
aus
Dippersreuth

Diss. Erlangen

1984 № 446



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546206_0031

ADDITIONEN VON ALLENYLKATIONEN AN ALKENE

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Englbert Bäuml

aus

Dippersreuth

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.1984

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Mayr

Zweitberichterstatter: Professor Dr. K. Geibel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1982 bis Mai 1984 im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Mayr am Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herr Prof. Dr. H. Mayr hat das Entstehen dieser Arbeit durch zahlreiche weiterführende Anregungen und kritische Diskussionen wesentlich gefördert. Dafür und für seine ständige Hilfsbereitschaft möchte ich mich herzlich bedanken.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn H. Kunstmann und Herrn M. Rupprecht, die im Rahmen ihres organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums an der Fertigstellung des Kapitels F erfolgreich mitwirkten. Weiterhin möchte ich Herrn Dr. M. Feigel für die Aufnahme von 270 MHz ^1H -NMR-Spektren danken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch allen Kollegen und Angestellten des Instituts für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren sowie die Anfertigung der Mikroanalysen.

Inhaltsverzeichnis

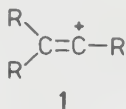
A. <u>Einleitung</u>	1
1. Cycloadditionen von Vinylkationen	2
2. Cycloadditionen von Allylkationen	3
3. Cycloadditionen von Allenylkationen	4
a. Allylkation-analoges Reaktionsverhalten: Angriff am sp^2 -Terminus	5
b. Vinylkation-analoges Reaktionsverhalten: Angriff am sp -Terminus	8
B. <u>Problemstellung</u>	11
C. <u>Reaktionen des Triphenylallenylkations mit Mono-Olefinen</u>	13
1. Reaktionsbedingungen	15
2. Reaktionsprodukte	16
3. Strukturaufklärung	18
a. Methylencyclobutene	18
b. 2-Vinylindene	25
4. Aufklärung der Reaktionsmechanismen	37
a. Stufenweise oder konzertierte [2+2]-Cycloadditionen	39
b. Ringöffnung des Cyclobutenylcarbinyl- kations <u>24</u>	43
D. <u>Reaktionen des Triphenylallenylkations mit Cyclopentadien unter stabilen Ionenbedingungen</u>	56
1. Reaktion des Triphenylallenyl-Hexachloro- antimonats mit Cyclopentadien	57
a. Darstellung von Triphenylallenyl-Hexa- chloroantimonat	57
b. Cyclopentadien und Triphenylallenyl- Hexachloroantimonat	59

2. Reaktion des Triphenylpropinols mit Cyclopentadien in Gegenwart von Fluorsulfonsäure	60
3. Bildungsweise der Tricyclen 66 und 67	62
4. Mechanismus der Triphenylallenylkation-Cycloadditionen: Konzertierte oder stufenweise?	67
5. Schlußfolgerungen	69
 E. <u>Diels-Alder-Reaktionen von Propinsäurechloriden mit Cyclopentadien</u>	 70
 F. <u>Lewissäure-katalysierte Additionen von Alkynylchloriden an Olefine</u>	 72
1. Lewissäure-katalysierte Reaktionen von 1-Aryl-3-chlor-alkinen mit einfachen Olefinen	73
a. Ausgangsprodukte	73
b. Additionen von 1-Aryl-3-chlor-alkinen an Isobuten und Styrol	74
c. Strukturaufklärung	76
d. Lewissäure-katalysierte Umlagerungen der acyclischen Styrol-Additionsprodukte	78
e. Diskussion	81
2. δ -Damascon	90
a. Reaktionsprodukte und Strukturidentifizierung	92
b. Diskussion	98
 G. <u>Schlußfolgerungen und Ausblick</u>	 101
 H. <u>Experimenteller Teil</u>	 103
1. Fluorsulfonsäure-initiierte Umsetzung von Triphenylpropinol mit einfachen Olefinen	104
2. Umsetzung des Triphenylallenylkations mit Cyclopentadien unter stabilen Ionenbedingungen	123

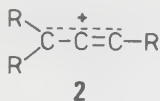
3. Umsetzungen von Propinsäurechloriden mit Cyclopentadien	129
4. Lewisäure-katalysierte Umsetzungen von 1-Aryl-3-chlor-alkinen mit Olefinen	131
5. Synthese von δ -Damascon	143
I. <u>Zusammenfassung</u>	149
J. <u>Literaturverzeichnis</u>	154

A. Einleitung

Die Chemie der Vinylkationen 1 wurde erst in den letzten zwanzig Jahren untersucht. Davor war man der Ansicht, daß Vinylkationen wegen ihrer geringen Stabilität nicht einmal als reaktive Zwischenstufen auftreten können. Der Durchbruch gelang, als ihre Existenz durch Solvolysereaktionen in mehreren Arbeitskreisen eindeutig bewiesen werden konnte.¹⁻⁹

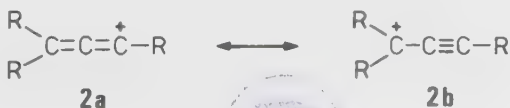


Die verschiedenen Möglichkeiten der Stabilisierung von Vinylkationen wurden von HANACK diskutiert.⁷ Allenylkationen 2 können demnach als speziell stabilisierte Vinylkationen aufgefaßt werden.



Allenylkationen wurden als reaktive Zwischenstufen bei der Solvolyse von Allenyl- und Propargyl-Derivaten nachgewiesen und als stabile Spezies in superaciden Medien beobachtet.^{2,3,7,9}

Allenylkationen können sowohl als konjugierte Vinylkationen 2a als auch als ungesättigte Allylkationen 2b betrachtet werden.

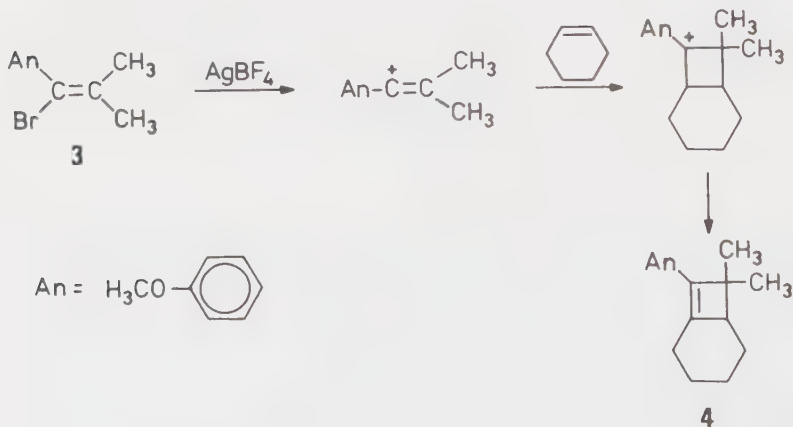


Erwartungsgemäß zeigten sie bei Cycloadditionsreaktionen das Verhalten von Vinyl- als auch von Allylkationen.

1. Cycloadditionen von Vinylkationen

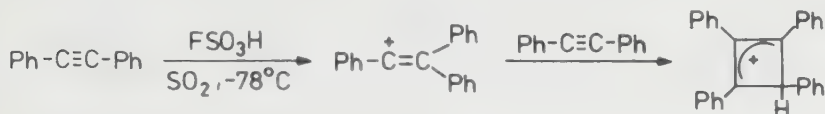
Nach WOODWARD und HOFFMANN sind Vinylkationen die " π^2_a -Cycloadditionskomponenten par excellence" für [2+2]-Cycloadditionen.¹⁰

HAMMEN und HANACK ist es zum ersten Mal gelungen, ein aus einem Vinylderivat erzeugtes Vinylkation in einer [2+2]-Cycloaddition an ein Olefin zu addieren. 1-(p-Anisyl)-1-brom-2-methyl-propen (3) reagierte in Gegenwart von AgBF_4 mit Cyclohexen zum [4.2.0]-Bicyclus 4.¹¹



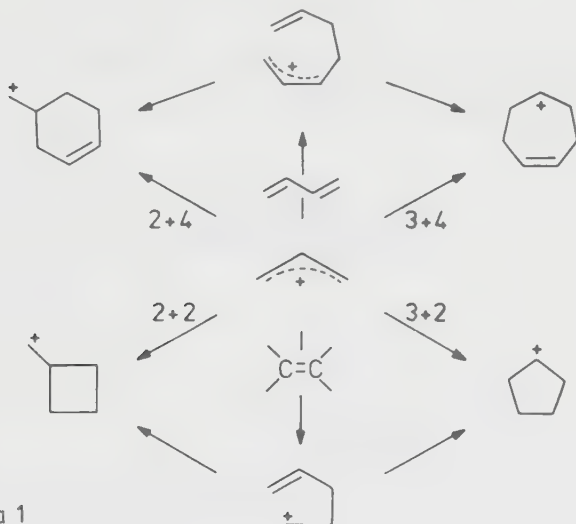
Werden Acetylene in schwach nucleophilen Lösungsmitteln protoniert, erhält man als Reaktionsprodukte Cyclobutenylkationen,¹²⁻¹⁵

wie am Beispiel des Tolans skizziert wird. Als Zwischenstufen werden Vinylkationen formuliert.



2. Cycloadditionen von Allylkationen

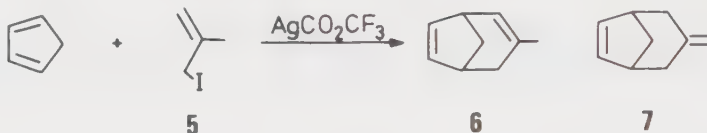
Das Reaktionsverhalten der Allylkationen gegenüber Olefinen und Dienen ist in Schema 1 zusammengefaßt.



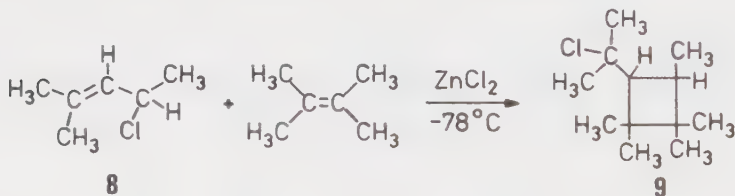
Schema 1

HOFFMANN zeigte, daß Allylkationen je nach Reaktionsbedingungen und Substitutionsmuster mit 1,3-Dienen lineare Additionen oder [3+4]- bzw. [2+4]-Cycloadditionen eingehen¹⁶ (Schema 1, obere Hälfte). So konnte z.B. das Allyliodid 5 mit Cyclopentadien in

Gegenwart von Silbertrifluoracetat zu den siebengliedrigen Carbocyclen 6 und 7 umgesetzt werden.

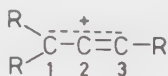


MAYR und KLEIN konnten bei Umsetzung von Allylchloriden mit einfachen Alkenen unter Zinkchlorid-Katalyse neben der Bildung acyclischer 1:1-Produkte auch [3+2]- bzw. [2+2]-Cycloadditionen beobachten¹⁷ (Schema 1, untere Hälfte). Sie fanden damit einen einfachen Zugang zu hochsubstituierten Cyclopenten- bzw. Cyclobutanen. Wurde z.B. das Allylchlorid 8 an Tetramethylethylen addiert, konnte das Cyclobutan 9 erhalten werden.



3. Cycloadditionen von Allenylkationen

Nach MO-Berechnungen ist in den Allenylkationen der LUMO-Koeffizient an C-1 am größten. Daher sollten Olefine bevorzugt an C-1 angreifen, wodurch ein Allenylkationen-analoges Reaktionsverhalten determiniert wird.

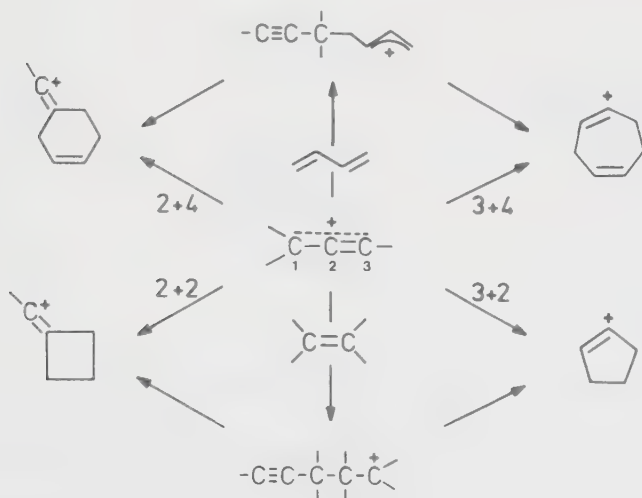


Ist der sp^2 -Terminus sterisch stark abgeschirmt und gleichzeitig das Allenylkation durch Elektronendonator-Substituenten stabilisiert, so ist auch mit einem Angriff des Olefins an C-3 zu rechnen, was sich dann in einem Vinylkationen-analogen Reaktionsverhalten widerspiegelt.¹⁸

a. Allylkationen-analoges Reaktionsverhalten:

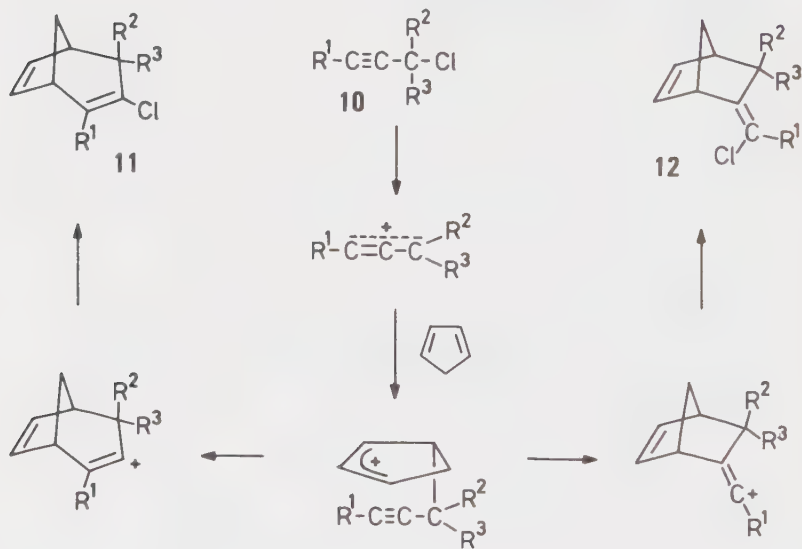
Angriff am sp^2 -Terminus

Erfolgt der Primärangriff des Olefins an C-1 des Allenylkations, so sind die in Schema 2 gezeigten Additionsmöglichkeiten gegeben. Sie entsprechen genau den auch bei Allylkationen beobachteten Cycloadditionen (vgl. Schema 1).

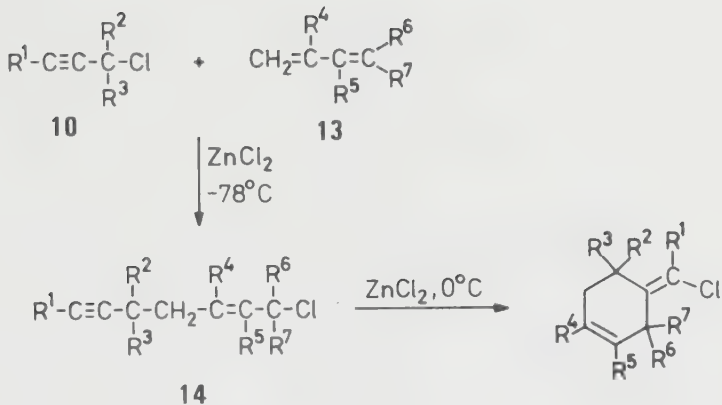


Schema 2

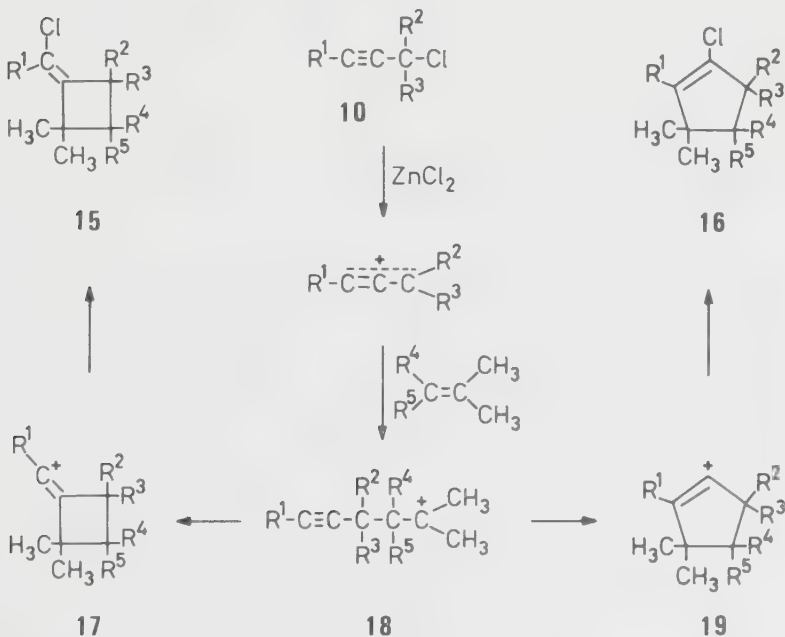
MAYR und HALBERSTADT fanden,¹⁹ daß Cyclopentadien mit Propargylhalogeniden 10 unter Zinkchlorid-Katalyse zu [3.2.1]-Bicyclen 11 und [2.2.1]-Bicyclen 12 reagiert, und interpretierten diese Reaktion durch stufenweise [3+4]- bzw. [2+4]-Cycloaddition intermediärer Allenylkationen.



KLEIN und MAYR konnten bei den Zinkchlorid-katalysierten Umsetzungen von Propargylchloriden mit acyclischen 1,3-Dienen 13 die linearen Zwischenstufen 14 isolieren und so den stufenweisen Charakter der [4+2]-Cycloaddition an 1,3-Diene beweisen.²⁰



In ähnlicher Weise beobachteten MAYR, SEITZ und HALBERSTADT-KAUSCH²¹ bei den Zinkchlorid-katalysierten Umsetzungen von



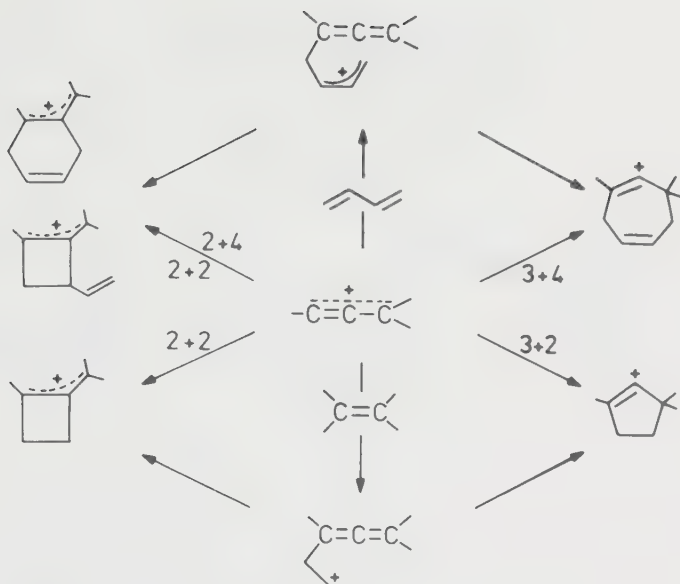
Propargylchloriden 10 mit Alkenen bei -78°C Derivate des acyclischen Carbeniumions 18, die bei 0°C zu den vier- und fünfgliedrigen Ringen 15 und 16 cyclisierten und damit Folgeprodukte der $[2+2]$ - bzw. $[3+2]$ -Cycloaddukte 17 und 19 darstellen.

Durch diese Versuchsergebnisse sind alle in Schema 2 gezeigten Cycloadditionen realisiert worden. Die beobachteten Produkte stehen im Einklang mit dem "Prinzip der abnehmenden Kationenstabilität (PAKS)", wonach bei Lewissäure-katalysierten Additionen von Alkylhalogeniden an CC-Mehrfachbindungen nur dann 1:1-Additionsprodukte erhalten werden können, wenn die Edukte rascher dissoziieren als die Produkte.²² Da beim primären Angriff am sp^2 -Terminus des Allenylkations nach der Cyclisierung Vinylhalogenide entstehen und diese durch die Lewissäure nicht mehr reionisiert werden können, gelingt es, die Vinylhalogenide zu isolieren.

b. Vinylkationen-analoges Reaktionsverhalten:

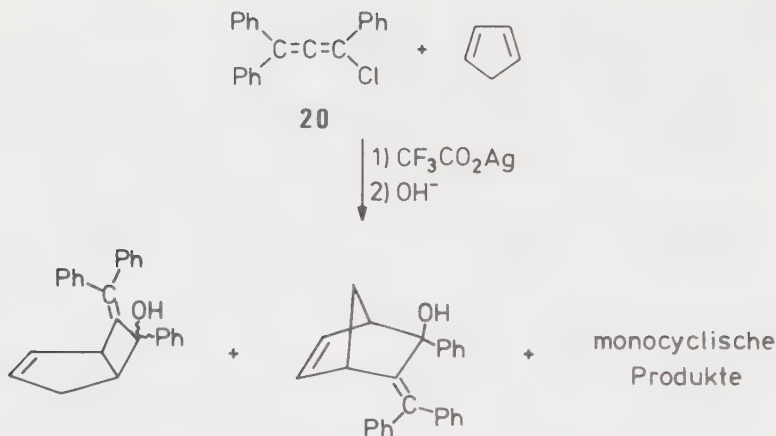
Angriff am sp -Terminus

Greift das Olefin am sp -Terminus des Allenylkations an, könnten bei der nachfolgenden Cyclisierung nicht nur Vinyl- sondern auch Allylkationen entstehen (Schema 3). Die Allylkationen sind dabei durch die gleichen terminalen Gruppen stabilisiert wie das Allenylkation, aus dem sie hervorgehen.



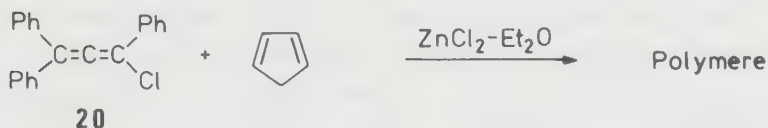
Schema 3

1,1-Dimethylallene sowie terminal besser dotierte Allene werden durch Elektrophile ausschließlich am zentralen Allen-Kohlenstoff angegriffen.⁴ Im Einklang damit konnte ich in meiner Diplomarbeit²³ zeigen, daß bei der Umsetzung von Chlortriphenylallen (20) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Silbertrifluoracetat die bicyclischen 1:1-Additionsprodukte über intermediäre Allylkationen entstanden. Von Vinylkationen abgeleitete Reaktionsprodukte wurden nicht beobachtet.



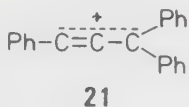
Reagieren Allenyl-Kationen am sp-Terminus, sind bei der Lewis-säure-katalysierten Umsetzung von Alkynylhalogeniden mit Olefinen Allylhalogenide als cyclische Produkte zu erwarten. Nach dem Prinzip der abnehmenden Kationenstabilität können Lewis-säure-katalysierte Additionen von Alkynylhalogeniden an CC-Mehrfachbindungen nur dann zu 1:1-Produkten führen, wenn die Edukte rascher dissoziieren als die Produkte.²² Allylhalogenide dissoziieren aber rascher als entsprechend substituierte Alkynylhalogenide,²⁴ d.h. die Produkte reionisieren in diesem Fall leichter als die Edukte und es ist deshalb zu erwarten, daß bei einem Vinylkationen-analogen Reaktionsverhalten der Allenylkationen unter Lewis-säure-Katalyse keine 1:1-Produkte isoliert werden können. Dies wird durch experimentelle Befunde bestätigt.

Wird 20 mit Cyclopentadien nicht, wie oben beschrieben, unter "irreversiblen Bedingungen" umgesetzt,²³ sondern unter Zinkchlorid-Katalyse, können nur höhermolekulare Produkte beobachtet werden.²⁵



B. Problemstellung

Wie in der Einleitung gezeigt wurde, konzentrierten sich die bisherigen Arbeiten über Allenylkation-Cycloadditionen auf Reaktionen, die über einen primären Angriff am sp^2 -Ende des Allenyl-Systems verlaufen. Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist es, Vinylkation-analoge Cycloadditionen von Allenylkationen an Olefine durchzuführen und die dabei auftretenden Reaktionsmechanismen aufzuklären. In meiner Diplomarbeit²³ konnte ich zeigen, daß dafür das Triphenylallenylkation (21) geeignet ist, da es ausschließlich am sp -Terminus angegriffen wird.



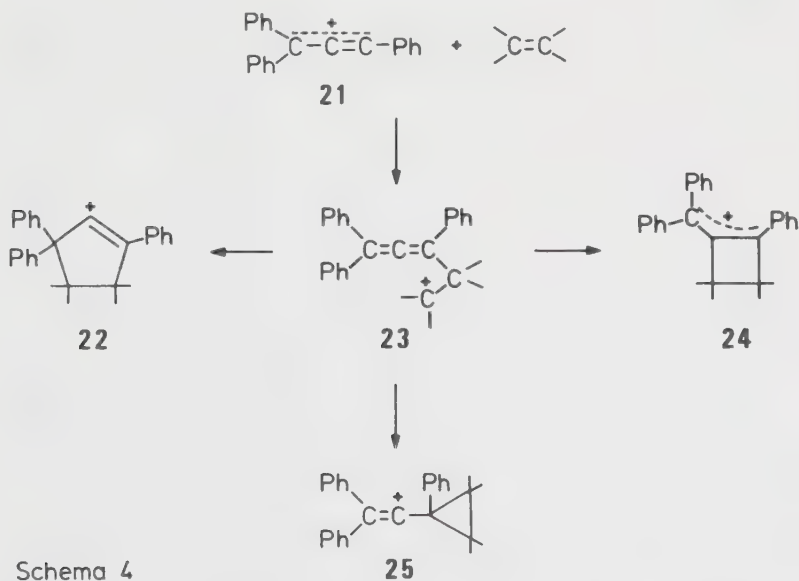
Da Allylkationen als Cycloadditionsprodukte zu erwarten sind, müssen zur Vermeidung höhermolekularer Folgeprodukte die Reaktionsbedingungen derart geändert werden, daß das "Prinzip der abnehmenden Kationenstabilität" nicht mehr gilt. Wie ich in meiner Diplomarbeit²³ zeigen konnte, sind solche Bedingungen in einem System gegeben, in dem die entstehenden Kationen mit Nucleophilen irreversible Reaktionen eingehen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Reaktionen unter stabilen Ionenbedingungen auszuführen.

Damit ergibt sich eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit. Am System Triphenylallenylkation + Olefin sollen Arbeitsmethoden für die Addition von Carbeniumionen an π -Systeme unter stabilen Ionenbedingungen entwickelt werden. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil unter solchen Bedingungen alle diejenigen Kombinationen von Carbeniumionen und Olefinen 1:1-Produkte liefern sollten, die unter üblichen Reaktionsbedingungen Polymere ergeben.²⁶

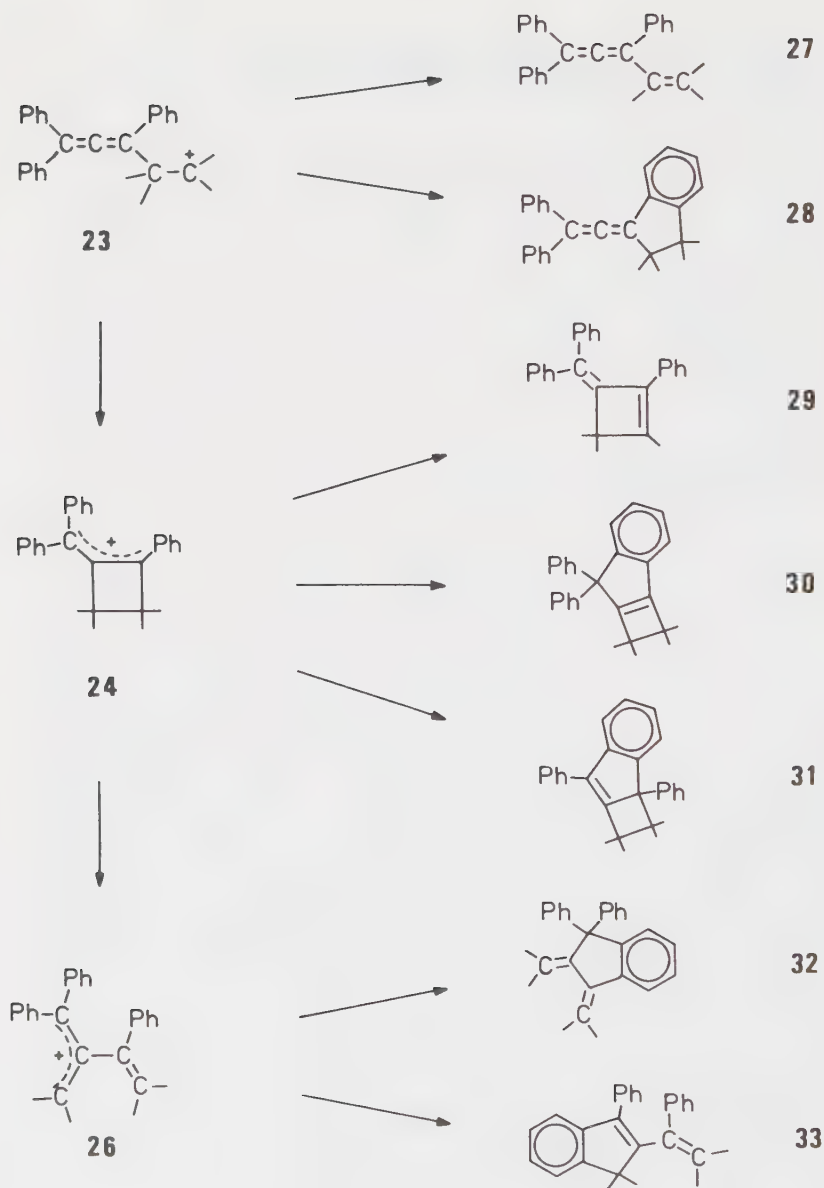
Schließlich soll noch die Anwendungsmöglichkeit der Zinkchlorid-katalysierten Cycloaddition von Allenylkationen mit Olefinen zur Synthese terpenoider Verbindungen untersucht werden.

C. Reaktionen des Triphenylallenylylkations mit Mono-Olefinen

Wie in der Problemstellung (Kap. B) schon erwähnt, zeigt das Triphenylallenylylkation 21 ein Vinylkation-analoges Reaktionsverhalten. In Schema 4 sind die möglichen Addukte (22, 23, 24, 25) zusammengestellt, die sich aus einem nucleophilen Angriff des Olefins auf das sp-Ende des Triphenylallenylylkations ergeben können. Dabei soll offen bleiben, ob die cyclischen Kationen 22 bis 25 konzertiert oder stufenweise über 23 gebildet werden. Durch Anlagerung eines Nucleophils könnten aus 22 - 25 die entsprechenden Neutralverbindungen entstehen.



Schema 4



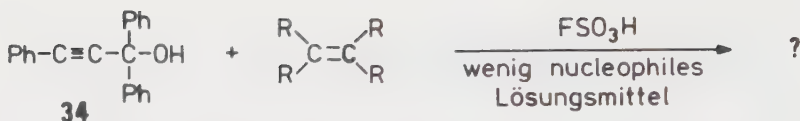
Schema 5

Die kationischen Zwischenstufen 23 und 24 können auch andere Folgereaktionen eingehen. So kann 23 entweder cyclisieren (Schema 4) oder, wie in Schema 5 skizziert, zu 27 deprotoniert werden. Als weitere Möglichkeit ergibt sich der elektrophile Angriff des positiven Zentrums auf einen Phenylring, was zum Indan 28 führen würde.

Denkbare Folgereaktionen von 24 sind ebenfalls in Schema 5 gezeigt. Das Allylkation 24 kann zum Triphenylmethylen-cyclobuten 29 deprotoniert werden oder unter Einbeziehung eines Phenylrings zu den Indenen 30 und 31 cyclisieren. Durch Ringöffnung kann 24 in das Allylkation 26 übergehen, das seinerseits zu den Indenen 32 und 33 cyclisieren kann.

1. Reaktionsbedingungen

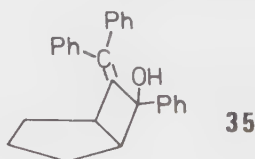
Stabile Ionenbedingungen liegen dann vor, wenn Carbeniumionen weder mit ihrem Gegenion noch mit dem Solvens reagieren. Man muß also sowohl wenig nucleophile Anionen als auch ein wenig nucleophiles Lösungsmittel wählen. OLAH und Mitarbeiter erzeugten Allenylkationen für ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen durch Behandeln der entsprechenden Alkinole mit Fluorsulfonsäure-Antimonpentafluorid in flüssigem Schwefeldioxid.^{27,28} Um den Einsatz des stark oxidierenden Antimonpentafluorids zu umgehen, wurde versucht, Triphenylpropinol 34 und Olefine nur in Gegenwart von Fluorsulfonsäure zur Reaktion zu bringen.



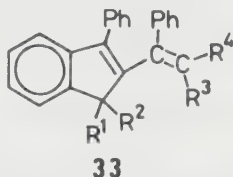
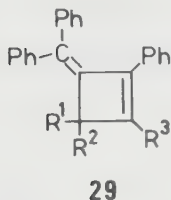
Dabei wurde eine Lösung von 34 und Olefin in Methylenchlorid bei tiefer Temperatur zu einer Lösung von Fluorsulfonsäure in Methylenchlorid getropft. Versuche, zuerst 21 mit Fluorsulfonsäure aus 34 zu erzeugen und anschließend das Olefin zuzugeben, schlugen fehl, vermutlich weil 21 mit noch nicht ionisiertem 34 reagierte.

2. Reaktionsprodukte

Tropft man 34 und trans-Buten gemeinsam bei -60°C zu einer Lösung von Fluorsulfonsäure in Methylenchlorid, erhält man eine dunkelrote Lösung. Nach Neutralisation der Fluorsulfonsäure mit Sodalösung können 84 % 29a in farblosen Nadeln isoliert werden. In ähnlicher Weise erhielt man aus 34 und Isobuten, Trimethylethylen, Cyclohexen und 1-Methylcyclohexen die Methylencyclobutene 29b - 29e (Tab. 1). Bei der Umsetzung von 34 mit Cyclopenten bei -50°C unter den oben beschriebenen Bedingungen konnte der Alkohol 35 in 73 % Ausbeute isoliert werden. Eliminierung zum entsprechenden Methylencyclobuten tritt vermutlich wegen der daraus resultierenden sterischen Spannung nicht auf.



Tab. 1 FSO_3H -initiierte Reaktionen von Triphenylpropinol (34) mit Mono-Olefinen zu den Methylen cyclobutenen 29 und 2-Vinylindenen 33



R^1	R^2	R^3	R^4	Olefin	<u>34</u> :Olefin: FSO_3H	Zeit (min)	Temp.	Produkt (Ausbeute) ^a
a) H	CH_3	CH_3	H		1 : 2.4 : 2.0	20	-60°C	<u>29a</u> (84%)
b) CH_3	CH_3	H	H		1 : 1.4 : 1.2	30	-60°C	<u>29b</u> (63%)
c) CH_3	CH_3	CH_3	H		1 : 2.1 : 0.25	20	-60°C	<u>29c</u> (69%)
					1 : 2.1 : 2.0	15	-60°C	<u>33c</u> (72%)
d) H	$-(\text{CH}_2)_4-$	H			1 : 2.0 : 2.0	15	-60°C	<u>29d</u> (41%)
e) CH_3	$-(\text{CH}_2)_4-$	H			1 : 1.2 : 1.2	20	-60°C	<u>29e</u> (41%)
f) Ph	CH_3	H	H		1 : 1.1 : 2.0	15	-50°C	<u>33f</u> (78%)
g) CH_3	CH_3	CH_3	CH_3		1 : 1.2 : 1.1	15	-60°C	<u>33g</u> (86%)
h) H	$-(\text{CH}_2)_3-$	H			1 : 1.2 : 2.0	45	0°C ^b	<u>33h</u> (73%)

a) Nach Umkristallisation erhaltenes Reinprodukt;

b) 34 und Cyclopenten gemeinsam bei -30°C zu FSO_3H getropft und anschließend auf 0°C aufgewärmt.

Erhöht man bei der Umsetzung von 34 mit Trimethylethylen die Fluorsulfonsäurekonzentration, wird das 2-Vinyllinden 33c in 72 % Ausbeute erhalten. Die entsprechenden Indene 33f - 33h entstehen aus 34 und α -Methylstyrol, Tetramethylethylen und Cyclopenten bei den in Tab. 1 angegebenen Reaktionsbedingungen.

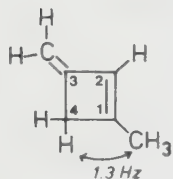
3. Strukturaufklärung

a. Methylencyclobutene

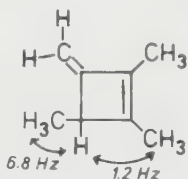
Die Massenspektren der Produkte aus 34 und den in Tab. 1 angegebenen Olefinen zeigen alle den für 29a - 29e erwarteten Molekülpeak. Damit ist gesichert, daß es sich um 1:1-Produkte handelt. Aufgrund fehlender Allenbanden in den IR-Spektren sowie fehlender Signale in einem für Allene typischen Absorptionsbereich in den ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2) können die Strukturen 27 und 28 ausgeschlossen werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 29a zeigt im Aliphatenbereich zwei Methylsignale, die als Dubletts mit sehr unterschiedlicher Kopplungskonstante absorbieren. So beträgt die Kopplung für die Methylgruppe bei $\delta 0.86$ 6.8 Hz und für die Methylgruppe bei $\delta 2.10$ 1.6 Hz. Beide Kopplungen finden sich in einem Quartett von Quartetts bei $\delta 3.58$ wieder. Für die Strukturen 30a und 31a würde man für die Methylgruppen fast identische Kopplungskonstanten zu ihren geminalen Protonen erwarten. Wegen der fehlenden Vinyl-Signale im ^1H -NMR-Spektrum von 29a sind auch die Strukturen 32a und 33a auszuschließen.

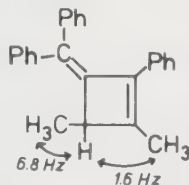
Für 29a bleibt somit nur die Methylencyclobuten-Struktur. Mit diesem Strukturvorschlag lassen sich auch die literaturbekannten H,H-Kopplungen anderer Methylencyclobutene vereinbaren. So findet man in 36^{29,30} zwischen der 1-Methylgruppe und den C-4-Protonen eine Kopplungskonstante von 1.3 Hz, in 37³⁰ zwischen



36



37

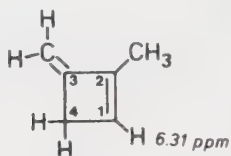


29a

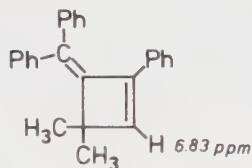
der Methylgruppe an C-4 und H-4 eine Kopplungskonstante von 6.8 Hz. Die beobachtete Kopplung zwischen der Methylgruppe an C-4 und H-4 in 29a ist identisch mit der in 37.

Für die mit Isobuten und Trimethylethylen erhaltenen Additionsprodukte 29b und 29c lassen sich aufgrund ihrer spektroskopischen Daten die entsprechenden Strukturen 30b,c - 33b,c ebenfalls ausschließen. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von 29b außer den Phenylsignalen (15 Protonen) nur noch zwei Singuletts bei 6.83 ppm (1 Proton) und 1.20 ppm (6 Protonen). Die Produkte 30b - 33b sollten mehr als nur je ein Signal im Aliphaten- bzw. Vinylbereich und außerdem ein anderes Integrationsverhältnis der Protonen zeigen. Das extrem nach tiefem Feld verschobene

Vinylproton bei 6.83 ppm paßt aufgrund von Inkrement-Berechnungen gut zu der geforderten Triphenylmethylen-cyclobutenstruktur.

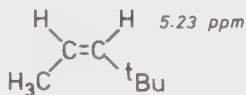
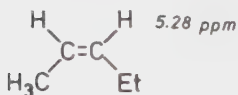


38



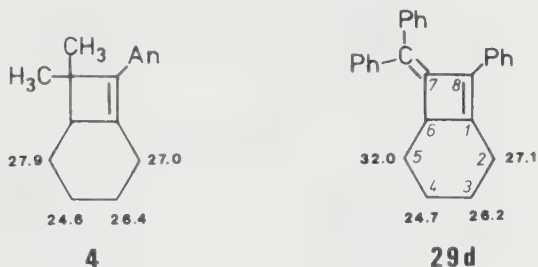
29b

Ersetzt man die 2-Methylgruppe in 38³¹ ($\Delta_{\text{ber.}} = -0.22 \text{ ppm}$)³² durch einen Phenylrest ($\Delta_{\text{ber.}} = 0.36 \text{ ppm}$)³² und berücksichtigt weiterhin, daß der Ersatz einer Ethylgruppe durch eine t-Butylgruppe das geminale Vinylproton um 0.05 ppm abschirmt,³³ so berechnet sich in 29b für H-1 eine ¹H-NMR-chemische Verschiebung von 6.84 ppm. Dieser Wert stimmt mit der in 29b beobachteten chemischen Verschiebung überein.



Ebenso wie für 29b kommen für 29c wegen nicht vorhandener Kopplungen und fehlender Vinylsignale die Strukturen 30c - 33c nicht in Frage, denn 29c zeigt im ¹H-NMR-Spektrum neben den Phenylsignalen (15 Protonen) nur noch im aliphatischen Absorptionsbereich zwei Singulets bei 1.13 ppm (6 Protonen) und 1.95 ppm (3 Protonen).

Die beiden Cyclohexenaddukte 29d und 29e lassen sich durch Vergleich ihrer ^{13}C -NMR-Signale mit denen von 29a - 29c und dem bereits in der Literatur beschriebenen Vertreter 4¹¹ als Methylencyclobutenderivate identifizieren (Tab. 2).



Drei Cyclohexenkohlenstoffe in 29d zeigen fast identische Absorptionen wie in 4; nur ein Signal ist um 4.1 ppm tieffeldverschoben, was sich durch den Ersatz der beiden Methylgruppen in 4 durch die exo-Diphenylmethylengruppe in 29d erklären läßt. Die Signale im Vinylbereich, die im teilentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum als Singulett absorbieren, stimmen sehr gut mit den Signallagen von 29a - 29c überein (Tab. 2).

Durch einen gegenseitigen Vergleich und mit Hilfe von Inkrement-Berechnungen³⁴ gelingt eine teilweise Zuordnung der Signale (Tab. 2). Zunächst läßt sich nur in 29b das Dublett bei 146.7 ppm eindeutig C-1 zuordnen. 29c unterscheidet sich von 29b nur durch eine Methylgruppe an C-1. C-1 sollte deshalb in 29c um 10.6 ppm tieffeldverschoben sein.³⁴ In 29c muß deshalb die Resonanz bei 157.2 ppm diesem Kohlenstoff zugeordnet werden. Für 29a erwartet

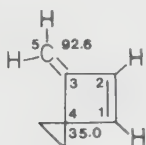
Tab. 2 ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen für das Methylencyclobutengerüst in 29a - 29e



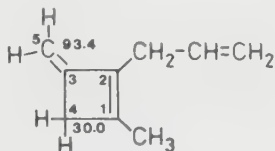
R^1	R^2	R^3	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Cipso-Kohlenstoffe
H	CH_3	<u>29a</u>	154.9	140.5	142.0	45.6	124.2	133.4 ^a 141.0 ^a 141.6 ^a
CH_3	CH_3	<u>29b</u>	146.7	145.9	145.9	49.1	126.3	133.7 ^b 140.8 ^b 141.8 ^b
CH_3	CH_3	<u>29c</u>	157.2	138.8	146.3	50.2	124.5	133.6 ^c 140.9 ^c 142.3 ^c
H	$-(\text{CH}_2)_4-$	<u>29d</u>	157.3	137.0	142.0	47.4	124.9	133.7 ^d 140.3 ^d
CH_3	$-(\text{CH}_2)_4-$	<u>29e</u>	160.3	135.9	147.5	48.1	125.3	133.6 ^e 141.0 ^e 142.4 ^e

a,b,c,d,e) eindeutige Zuordnung nicht möglich

man gegenüber 29c wegen eines fehlenden β -Kohlenstoffes ($\Delta_{\text{ber.}} = 4.9 \text{ ppm}$)³⁴ für C-1 eine Hochfeldverschiebung. Diese Hochfeldverschiebung stimmt in 29a gut mit dem Signal bei 154.9 ppm überein. Die Verknüpfung von C-1 und C-4 durch einen Ring wie in 29d bewirkt für C-1 eine Hochfeldverschiebung um 2.4 ppm gegenüber der offenen Struktur in 29a. Der gleiche Effekt ($\Delta_{\text{exp.}} = 3.0 \text{ ppm}$) ist für C-1 zwischen 29c und 29e beobachtbar.



39



40

Geht man von den in 39³⁵ und 40³⁶ beobachteten Resonanzen für C-5 aus und ersetzt die beiden exo-Methylenprotonen durch Phenylreste ($\Delta_{\text{ber.}} = 12.5 \text{ ppm}$),³⁴ so kommen in 29a - 29e nur die Singulets bei höchstem Feld für C-5 in Frage.

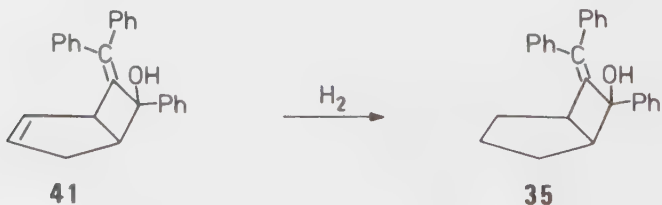
Die für C-4 in 29a - 29e gefundenen Signallagen lassen sich unter Berücksichtigung der höheren Substitution gut mit den in 40 beobachteten vereinbaren (erwartet: pro CH_3 $\Delta_{\text{ber.}} = 9.1 \text{ ppm}$).

Die Zuordnung von C-3 wurde aufgrund ähnlicher Signallagen und Substituenteneffekte zwischen 29a und 29d bzw. 29c und 29e getroffen. C-3 sollte durch Substituentenwechsel an C-4 stärker beeinflusst werden als durch einen Wechsel an C-1. So läßt sich

beim Übergang von 29a zu 29c die Tieffeldverschiebung um 4.3 ppm für C-3 durch den zusätzlichen β -Kohlenstoff ($\Delta_{\text{ber.}} = 4.9 \text{ ppm}$)³⁴ erklären. Eine ähnliche Differenz läßt sich für C-3 zwischen 29d und 29e ($\Delta_{\text{exp.}} = 5.5 \text{ ppm}$) bestimmen.

Ähnliche Überlegungen können bei der Zuordnung der Signale für C-2 durchgeführt werden. In 29b sollte C-2 im Vergleich mit den anderen Cyclobutenen aufgrund der fehlenden Substituenten an C-1 bei tiefstem Feld absorbieren. In 29b muß die Resonanz bei $\delta 145.9$ C-3 und C-2 zugeordnet werden (Tab. 2), denn in einem stark gespreizten ^{13}C -NMR-Spektrum spaltet dieses Signal in zwei sehr nahe beieinander liegende Linien ($\delta 145.88$ und $\delta 145.92$) auf. In 29c sollte C-2 wegen eines zusätzlichen α' -Kohlenstoffs um 7.9 ppm³⁴ hochfeldverschoben sein. Der beobachtete Wert von $\delta 138.8$ zeigt eine Differenz von 7.1 ppm gegenüber C-2 in 29b. Der Unterschied von 1.7 ppm der Resonanzen für C-2 in 29a und 29b entspricht fast genau dem Effekt eines β' -Kohlenstoffes ($\Delta_{\text{ber.}} = -1.8 \text{ ppm}$).³⁴ Für die beiden Cyclohexenaddukte 29d und 29e wird für diesen β' -Effekt ein Wert von nur 1.1 ppm beobachtet.

Die Struktur von 35 wurde durch partielle Hydrierung des früher isolierten Alkohols 41²³ bestätigt.

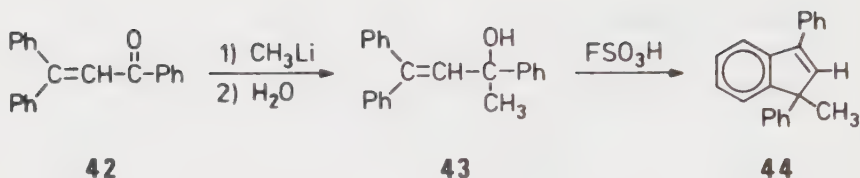


b. 2-Vinylindene

Aus den gleichen Gründen wie für 29a - 29e können für 33c und 33f - 33h die Strukturtypen 27 und 28 ausgeschlossen werden, da in den IR- und ^{13}C -NMR-Spektren keine Allensignale vorhanden sind.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 33f zeigt im Aliphatenbereich außer einem Quartett für eine Methylgruppe nur noch ein Singulett bei $\delta 58.7$ und im sp^2 -Bereich 8 Singuletts. Für die entsprechenden Additionsprodukte 30f und 31f sollten aber drei Singuletts im aliphatischen und 7 Singuletts im vinylischen Bereich zu beobachten sein. Im ^1H -NMR-Spektrum von 33f absorbieren bei $\delta 4.73$ und $\delta 5.37$ zwei vinylische Protonen als Dubletts mit einer für geminale Vinylprotonen typischen Kopplungskonstante von 1.4 Hz. Damit scheidet auch die Methylencyclobutenstruktur 29f aus, und es bleiben nur 32f und 33f.

Zunächst ist aus den spektroskopischen Daten eine Unterscheidung zwischen 32f und 33f nicht möglich, da für beide Strukturen im ^1H -NMR-Spektrum eine Methylgruppe und zwei geminale Vinylprotonen, im ^{13}C -NMR-Spektrum im aliphatischen Absorptionsbereich ein Quartett und ein Singulett und im Vinylbereich 8 Singuletts beobachtbar sein sollten. Deshalb wurde das Inden 44 synthetisiert, um dessen ^{13}C -NMR-Daten mit denen von 33f vergleichen zu können.

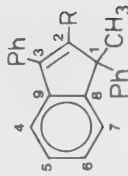


Aus dem durch MEYER-SCHUSTER-Umlagerung aus 34 leicht zugänglichen Keton 42 läßt sich der Alkohol 43 synthetisieren, der in Gegenwart von Fluorsulfonsäure den für Phenylallylalkohole typischen Fünfringschluß³⁷ zum Inden 44 eingeht.

In Tab. 3 sind die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von 44 denen von 33f gegenübergestellt. In 44 erfolgte die Zuordnung aufgrund der von EDLUND³⁸ untersuchten Methylindene. Dabei werden die in Tab. 4 angegebenen Substituenteneffekte beim Übergang vom Inden zu den entsprechenden Methylindenen verwendet.

Da β- und γ-Substituenteneffekte von Methyl- und Phenylgruppen sich um weniger als 3 ppm unterscheiden,³⁴ wurden bei der Berechnung die Phenylreste wie Methylreste behandelt. Da ein α-Phenylrest um 13 ppm stärker entschirmt als ein Methylrest, erhält man einen zu hohen Erwartungswert für C-1 (Tab. 3), wenn man auch hier mit dem an Indenen bestimmten α-Methylwert rechnet.

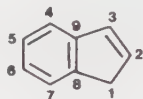
Tab. 3 ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von 44 und 33f



R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C _{ipso}
H										
<u>44</u>	exp.: 55.5	143.3	135.4	120.8	123.1	154.2	142.7 ^a			141.7 ^a 141.9 ^a
	ber. ^c : 49.6	143.2	135.9	119.0	121.3	155.5	144.5			
$\text{Ph} \begin{array}{l} \diagup \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ _{10 11 2}										
	exp.: 58.7	151.5	135.1	120.8	122.9	154.6	143.6 ^b	143.2 ^b	118.2	140.4 ^b 141.0 ^b 142.6 ^b
	ber. ^c : 53.2	155.3	131.0	117.8	121.1	155.3	145.5			

a,b) Zuordnung nicht möglich; c) siehe Text

Tab. 4 Einfluß eines Methyl-Substituenten auf die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen im Inden³⁸

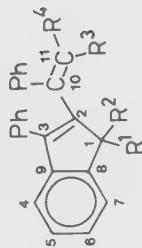


	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
	39.0	133.8	132.1	120.9	126.1	124.5	123.6	143.5	144.7 ^a
Methyl an									
C-1	6.0	7.3	-2.0	0.1	0.2	0.2	-1.1	5.6	-0.8
C-2	3.6	12.1	-4.9	-1.2	0.0	-1.3	-0.2	-0.2	1.0
C-3	-1.4	-5.2	7.8	-2.1	-0.1	0.0	-0.1	0.8	1.4

a) chemische Verschiebungen des Indens

Die nach diesem System ermittelten chemischen Verschiebungen für 44 und 33f sind in Tab. 3 unter den beobachteten Werten angegeben. Die für 33f berechneten Signallagen ergeben sich durch Addition des Effekts, der für einen Substituenten an C-2 gefunden wurde. Dieser Substituenteneffekt sollte auf die chemische Verschiebung von C-2 selbst den größten Einfluß besitzen und eine Tieffeldverschiebung ($\Delta_{\text{ber.}} = 12.1 \text{ ppm}$)³⁸ bewirken. Dies stimmt gut mit dem Übergang von $\delta 143.3$ für C-2 in 44 auf $\delta 151.5$ in 33f überein. C-11 ist wegen der Multiplizität im teilentkoppelten Spektrum das Signal bei 118.2 ppm zuzuschreiben. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR-Daten von 44 muß 33f die Struktur eines 2-Vinylindens zugeordnet werden.

Tab. 5 ^{13}C -NMR-Daten der 2-Vinyllindene 33c und 33f - 33h^a



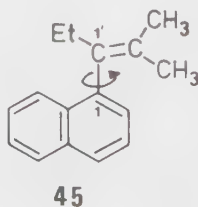
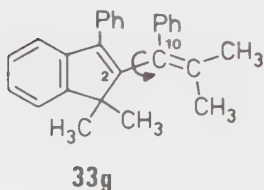
R^1	R^2	R^3	R^4	C-1	C-2	C-3	C-4	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C_{ipso}
CH_3	CH_3	H	CH_3	<u>33c</u>	51.0	153.4	136.0 ^b	120.5	121.1	155.0	142.8	135.8 ^b	137.7 ^b 139.2
Ph	CH_3	H	H	<u>33f</u>	58.7	151.5	135.1	120.8	122.9	154.6	143.6 ^c	143.2 ^c	140.4 ^c 141.0 ^c 142.6 ^c
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	<u>33g</u>	51.7	152.7	136.2 ^d	120.5	121.1	154.0	142.2 ^e	130.0	137.9 ^d 141.4 ^e
H	$-(\text{CH}_2)_3-$	H		<u>33h</u>	57.0	147.0	135.4	120.7	127.5	148.9	144.0	142.4 ^f	141.5 ^f 141.2

a) Die übrigen ^{13}C -NMR-Signale sind im experimentellen Teil zu finden;

b, c, d, e, f) Zuordnung der Signale nicht eindeutig möglich.

33c und 33g können durch einen Vergleich ihrer ^{13}C -NMR-Daten mit denen von 33f ebenfalls als 2-Vinyllindene identifiziert werden. Die für den Indenteil beobachteten Signale unterscheiden sich nur geringfügig von den in 33f gefundenen Werten (Tab. 5). Die für C-10 in 33c und 33g getroffene Zuordnung stützt sich auf die gegenüber 33f durch Methylgruppen an C-11 zu erwartenden Hochfeldverschiebungen ($\Delta_{\text{ber.}} = -7.9 \text{ ppm}$).³⁴

Als weiteres Indiz für das Vorliegen der 2-Vinyllindenstrukturen können die in den ^1H -NMR-Spektren von 33g und 33c beobachteten dynamischen Effekte gewertet werden. So zeigt das 60 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 33g vier Methylsignale, obwohl wegen der Symmetrie des Moleküls nur drei Methylsignale zu erwarten wären. Bemerkenswert ist, daß zwei Methylgruppen ($\delta 0.72$ und 1.30) bei 25°C eine geringe Signalverbreiterung zeigen und eine dieser Methylgruppen extrem nach hohem Feld verschoben ist. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich diese beiden Methylsignale und absorbieren oberhalb von 85°C nur noch als ein Signal (Abb. 1). Daraus läßt sich eine Energiebarriere von 18.1 kcal/mol für die Rotation um die C-2-C-10-Bindung berechnen. ANDERSON und HAZLEHURST³⁹ bestimmten im 1-Vinyl-Naphtalin 45 eine Rotationsbarriere um die C-1-C-1'-Bindung von 25.8 kcal/mol .



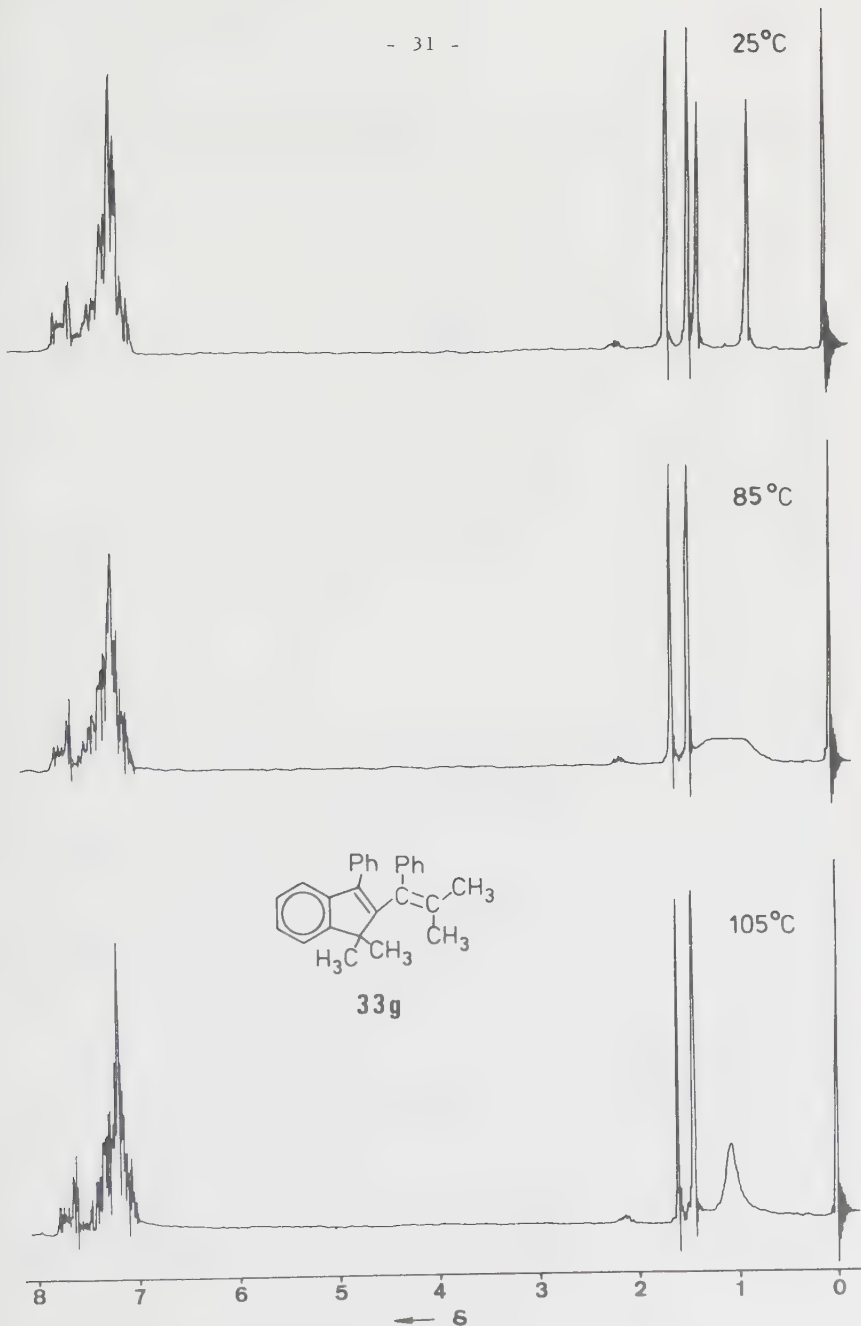


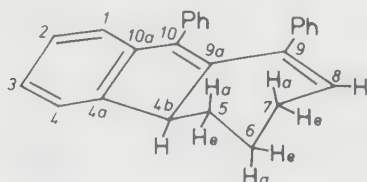
Abb. 1 60 MHz ^1H -NMR-Spektren von 33g bei verschiedenen Temperaturen

Durch die gehinderte Rotation in 33g wird auch die ungewöhnliche Hochfeld-Absorption einer an C-1 befindlichen Methylgruppe erklärbar, da nur eine Methylgruppe in den positiven Abschirmbereich des an C-10 sitzenden Phenylrestes gelangt.

In 33c ist die Rotationsbarriere zu klein, um an einem 100 MHz NMR-Spektrometer bestimmt zu werden. Unterhalb von -90°C begann zwar das Signal bei $\delta 1.11$ aufzuspalten, aber die für die Berechnung von $\Delta G_{\text{rot}}^{\ddagger}$ notwendige Differenz zwischen den Resonanzfrequenzen der betreffenden Methylgruppensignale war bei weiterer Abkühlung durch die zunehmende Viskosität der Meßlösung und der damit verbundenen starken Signalverbreiterung nicht zu bestimmen.

33h kann durch die ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 5) und sein ^1H -NMR-Spektrum als Tetrahydrobenz[α]azulen identifiziert werden, in dem ebenfalls das 2-Vinyindenstrukturelement enthalten ist. Für C-4a und C-9a (gleich C-8 und C-2 in Tab. 5) ergibt sich durch den Wegfall eines Substituenten an C-4b (gleich C-1 in Tab. 5) im ^{13}C -NMR-Spektrum gegenüber den 2-Vinyinden 33c, 33f und 33g die erwartete Hochfeldverschiebung. Die anderen Signale des Indenteils von 33h sind fast identisch mit den in 33c, 33f und 33g gefundenen. Im aliphatischen Bereich findet man neben dem Dublett für C-4b ($\delta 52.0$) noch drei Triplets ($\delta 29.0$, $\delta 30.1$, $\delta 36.5$), die den drei CH_2 -Gruppen des Siebenringes zugeordnet werden können.

Tab. 6 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen δ (Diagonale) und Kopplungskonstanten (Hz) von 33h (CDCl_3)



	↓ H-4b	↓ H-5a	H-5e	H-6a	↓ H-6e	H-7a	H-7e	↓ H-8
H-4b	<u>3.62</u>	12.0	5.3	-	-	-	-	-
H-5a	12.0	<u>1.52</u>	13.5	~13	~3	-	-	-
H-5e	5.3	13.5	<u>2.72</u>	~0	~4.5	-	-	-
H-6a	-	~13	~0	<u>1.93</u>	13	11.3	~0	-
H-6e	-	~3	~4.5	~13	<u>2.04</u>	2.5	~6.5	-
H-7a	-	-	-	11.3	~2.5	<u>2.36</u>	15.0	4.5
H-7e	-	-	-	~0	~6.5	15.0	<u>2.54</u>	8.7
H-8	-	-	-	-	-	4.5	8.7	<u>6.26</u>

Aromaten-Signale von $\delta 6.82$ - 7.53 (m, 14 H)

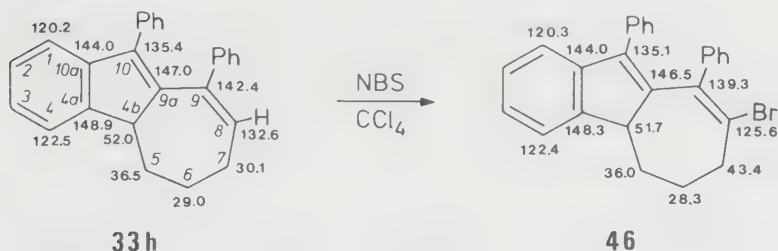
Ein 270 MHz-Protonenresonanzspektrum bestätigt das Vorhandensein eines Siebenringes in 33h und erlaubt außerdem die Zuordnung der beobachteten Resonanzen. Tab. 6 enthält die vollständige Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von 33h. Mit Ausnahme von H-6a und H-6e, die mit den Protonen an C-5 und C-7 ein Spinsystem höherer Ordnung

bilden, gilt für alle anderen Spinsysteme $\Delta\nu > 5J$, so daß das ganze Spektrum nach 1. Ordnung ausgewertet werden kann. Die Kopplungskonstanten stimmen gut mit den in substituierten Cycloheptenen beobachteten überein, bei denen für vicinale Protonen Kopplungskonstanten J_{aa} von 11.6 - 13.5 Hz, für J_{ee} von 4.5 - 6.7 Hz und für J_{ea} Werte von 0 - 2 Hz gefunden wurden.^{40,41} Die in Tab. 6 durch Pfeile angegebenen Doppelresonanzexperimente bestätigen die dort getroffene Zuordnung. Strahlt man beispielsweise die Resonanz bei $\delta 3.62$ ein, erkennt man aus Kolonne H-4b (Tab. 6), daß die Resonanzen H-6a, H-6e, H-7a, H-7e und H-8 nicht verändert werden. Das verbreiterte Quartett von H-5a wird zu einem verbreiterten Triplet und das Multiplett von H-5e zu einem Doppeldublett ($J = 13.5$ Hz, $J = 4.5$ Hz). In gleicher Weise konnten auch die anderen Kopplungsbeziehungen überprüft werden.

Um noch einen zusätzlichen Strukturbeweis für das Vorliegen eines Tetrahydrobenz[α]azulens in 33h zu haben, versuchte ich, 33h in das entsprechende Benz[α]azulen überzuführen. Als Syntheseweg bot sich eine doppelte Allylbromierung mit NBS und anschließende HBr-Eliminierung an.

Bei der Umsetzung von 33h mit NBS in siedendem Tetrachlorkohlensstoff konnte in 93 % Ausbeute ein Produkt 46 erhalten werden, aus dessen Massenspektrum auf die Substitution eines Protons durch Brom geschlossen werden konnte. Im ^1H -NMR-Spektrum absorbieren ebenso wie in 33h sieben Protonen im aliphatischen

Bereich. Allerdings fehlt gegenüber 33h das vinylische Proton H-8. Es wurde deshalb vermutet, daß keine Allylbromierung, sondern Substitution von H-8 stattgefunden hat.



Diese Struktur von 46 wird durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten mit 33h bestätigt. Die Substitution an C-8 sollte den Inden-Teil des Moleküls nur wenig beeinflussen. Deshalb sind die Signale für diesen Molekülteil fast identisch und unterscheiden sich maximal um 0.6 ppm. Der Unterschied zwischen $\delta 132.6$ und $\delta 125.6$ entspricht annähernd der Hochfeldverschiebung ($\Delta_{\text{ber.}} = -7.9 \text{ ppm}$),³⁴ die für einen Bromsubstituenten an C-8 erwartet wird. Die Entschirmung von C-9 um 3.1 ppm beim Brom-Wasserstoffaustausch ist etwas größer als zu erwarten wäre ($\Delta_{\text{ber.}} = -1.4 \text{ ppm}$).³⁴ In 46 ist ein Triplet ($\delta 43.4$) gegenüber 33h stark zu tiefem Feld verschoben. Da C-7 viel näher am Ort des Substituentenwechsels liegt als C-5 und C-6, kann diese Resonanz diesem Allylkohlenstoff zugeschrieben werden.

Da der Weg über die Allylbromierung und Eliminierung zum Diphenylbenz[α]azulen nicht gangbar war, wurde versucht, 33h durch Oxidation mit DDQ in das Benz[α]azulen 47 überzuführen. Wurde 33h in Benzol mit DDQ 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt, erhielt man nach chromatographischer Aufarbeitung in 10.1 % Ausbeute dunkelblaue Nadeln, die aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums und UV-Spektrums als Diphenylbenz[α]azulen 47 identifiziert werden konnten.



Das ^1H -NMR-Spektrum von 47 zeigt keine aliphatischen Protonen. Zwei Protonen absorbieren als Multipllett bei sehr tiefem Feld (δ 8.35-8.53). Bei einem Vergleich mit dem unsubstituierten Benz[α]azulen (H-4 δ 8.16, H-5 δ 8.32)⁴² müssen diesem Signal H-4 und H-5 zugeschrieben werden. Das 3 Protonen-Multipllett bei δ 7.44-7.68 gehört zu H-1, H-2 und H-3 (Grundkörper: H-1 δ 7.91, H-2 δ 7.52, H-3 δ 7.71).⁴² Die restlichen drei olefinischen Protonen absorbieren als Multipllett von δ 6.74-7.19 (Grundkörper: H-6 δ 6.88, H-7 δ 7.04, H-8 δ 6.71).⁴² Dieses Multipllett ist noch von den Resonanzen der beiden Phenylsubstituenten überlagert.

Tab. 7 UV-Absorptionsspektren von 47 und Benz[α]azulen
(Cyclohexan)

	$\lambda_{\max}$ (log ϵ)				
<u>47</u>	272 (4.43)	310 (4.69)	374 (3.66)	395 (3.72)	418 (3.57)
Benz[α]azulen ⁴³	248 (4.00)	298 (4.73)	363 (3.50)	383 (3.66)	404 (3.36)

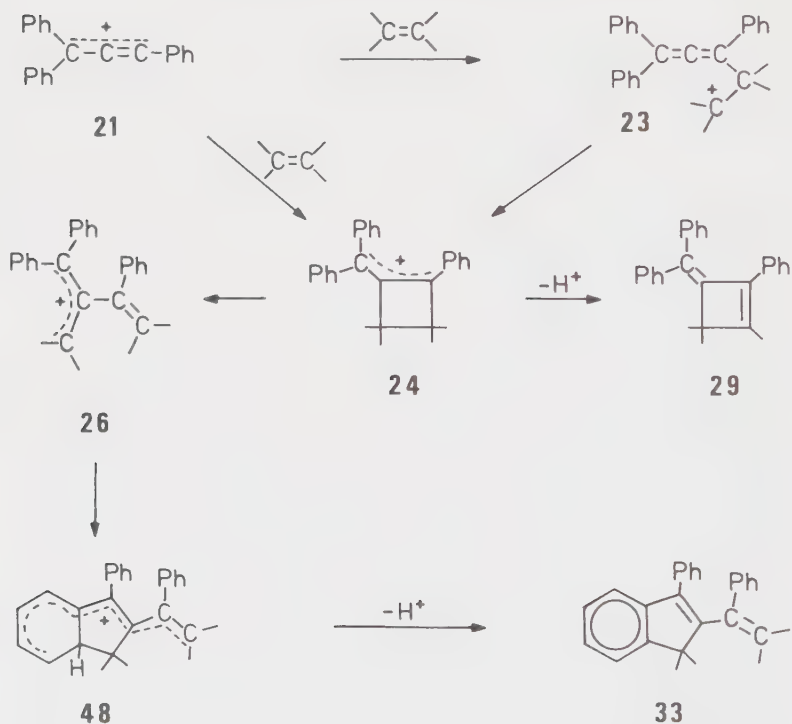
In Tab. 7 sind die UV-Daten von 47 denen von Benz[α]azulen gegenübergestellt. Alle Absorptionen in 47 sind nach längeren Wellenlängen verschoben und zeigen höhere Extinktionen, was durch die zusätzliche Konjugation mit den beiden Phenylringen zu erklären ist.

4. Aufklärung der Reaktionsmechanismen

Die bei der Reaktion des Triphenylallenylkations mit Olefinen unter stabilen Ionenbedingungen erhaltenen Reaktionsprodukte (Tab. 1) können mit dem in Schema 6 skizzierten Reaktionsweg zwanglos erklärt werden.

Das Triphenylallenylkation geht mit dem Olefin eine [2+2]-Cycloaddition zum Allylkation 24 ein, dessen Deprotonierung zu den

Methylenecyclobutenen 29 führt. Entsprechende Deprotonierungsprodukte wurden bei den Cycloadditionen von Vinylkationen mit Olefinen beobachtet.¹¹

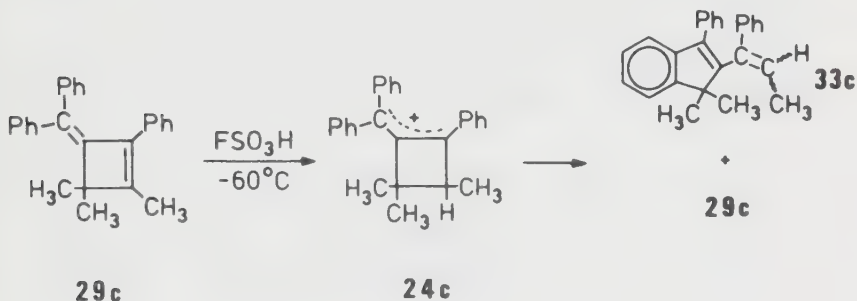


Schema 6

Das Allylkation 24 kann aber auch eine electrocyclische Ringöffnung zum 2-Vinylallylkation 26 eingehen, das dann ähnlich wie andere 1-Arylallylkationen³⁷ eine Pentadienylkationen-analoge Cyclisierung zu 48 eingeht, dessen Deprotonierung die

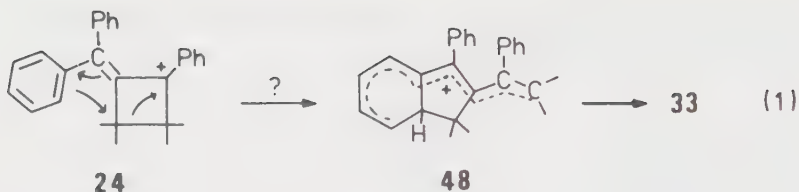
2-Vinyllindene 33 liefert. Es sollte daher möglich sein, 29 unter Protonen-Katalyse in 33 überzuführen.

Behandelt man das Methylencyclobuten 29c 25 Minuten lang bei -60°C mit überschüssiger Fluorsulfonsäure, so läßt sich nach alkalischer Aufarbeitung ein 1:3-Gemisch aus 29c und 33c $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. Die Bildung der 2-Vinyllindene läuft somit über das Kation 24.



a. Stufenweise oder konzertierte [2+2]-Cycloadditionen

Die gefundenen Reaktionsprodukte lassen keine Aussage zu, ob die Cycloaddition zu 24 konzertiert oder stufenweise über 23 erfolgt. Außerdem bleibt die Frage offen, ob bei der Bildung der Indene 33 das 2-Vinylallylkation 26 als Zwischenstufe durchlaufen wird, oder ob, wie in Gleichung 1 skizziert, Öffnung des Vierrings und Schluß des Fünfrings konzertiert verlaufen.



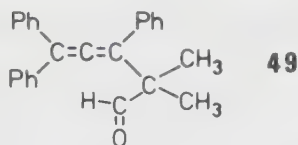
Um diese Fragen zu klären, sollte ein System gewählt werden, bei dem die kationischen Zwischenstufen 23 und 26 so gut stabilisiert sind, daß sie abgefangen werden können. Als Olefin wurde Ethoxyisobuten verwendet, da dabei 23 bzw. 26 Alkoxycarbeniumionen darstellen, deren Cyclisierung zu 24 bzw. 48 erschwert sein sollte.

Wird Ethoxyisobuten und 34 mit einem Unterschub an Fluorsulfonsäure umgesetzt, erhält man nach Hydrolyse und chromatographischer Aufarbeitung die beiden Produkte 49 und 50 in 22 % bzw. 47 % Ausbeute.



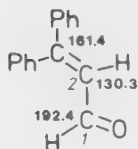
49 und 50 wurden aufgrund von IR-Banden bei 1720 cm^{-1} bzw. 1665 cm^{-1} und jeweils einem Singulett bei $\delta 9.72$ bzw. $\delta 9.68$ in ihren ^1H -NMR-Spektren als Aldehyde identifiziert. Aus den Massenspektren läßt sich entnehmen, daß es sich um 1:1-Produkte handelt (M^+ -Peak bei $m/e = 338$).

Für 49 kann aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Singulettts bei $\delta 112.1$, 112.5 und 206.5) auf eine Allengruppierung geschlossen werden. Diese wird durch eine schwache Allenbande bei 1925 cm^{-1} im IR-Spektrum bestätigt. Der Carbonylkohlenstoff absorbiert als Dublett bei $\delta 201.8$. Im aliphatischen Absorptionsbereich zeigen sich nur zwei Signale, ein Quartett bei $\delta 22.0$, das den Methylgruppen zugeschrieben werden kann und ein weiteres Signal bei $\delta 50.6$. Diese Absorption zeigt im "off-resonance"-entkoppelten Spektrum eine kleine Aufspaltung, die von der großen J_{CCH} -Koppelung zum Aldehydproton herrührt³⁴ und somit einem zur Aldehydfunktion α -ständigen quartären Kohlenstoff zugerechnet werden kann. Diese Befunde lassen sich mit folgender Struktur für 49 vereinbaren.

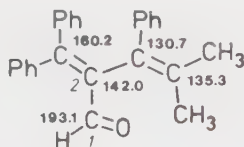


Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 50 zeigt im aliphatischen Bereich außer zwei Quartetts bei $\delta 21.5$ und $\delta 23.5$, die zwei Methylgruppen zugeschrieben werden können, keine weiteren Signale. Daraus ergibt sich, da 50 ebensoviele Doppelbindungsäquivalente hat wie 49, daß 50 zwei tetrasubstituierte Doppelbindungen besitzen muß. Dafür sprechen auch die sieben Signale bei $\delta > 130$,

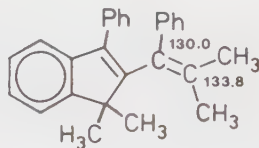
von denen sechs als Singulett absorbieren und eines eine sehr kleine Aufspaltung im "off-resonance"-entkoppelten Spektrum zeigt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Aldehydfunktion an einen Vinylkohlenstoff gebunden ist. Diese Befunde lassen sich sehr gut mit einem Hydrolyseprodukt des Kations 26 vereinbaren.



51



50

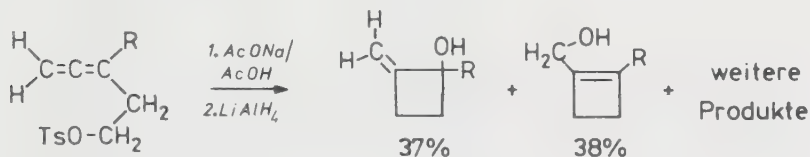


33g

50 enthält Strukturelemente des Aldehyds 51⁴⁴ und des Indens 33g. Vergleicht man die angegebenen ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von 50 mit denen von 51 und dem Vinylrest von 33g, so läßt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung feststellen. Auch die Differenz für die Signallagen von C-2 in 50 und 51 von 11.7 ppm stimmt gut mit dem Inkrement für einen Vinylsubstituenten ($\Delta_{\text{ber.}} = 13.6 \text{ ppm}$)³⁴ überein.

Die Isolierung von 49 und 50 läßt den in Schema 6 skizzierten Reaktionsweg in sich konsistent erscheinen. Wegen der Isolierung von 49 und den unter anderen Reaktionsbedingungen ebenfalls abfangbaren Allenylcyclopentenolen bei der Addition von 21 an Cyclopentadien²³ kann für die Bildung des Cyclobutenyl-carbinyllkations 24 ein stufenweiser Mechanismus angenommen wer-

den, wenn auch eine konzertierte Cycloaddition in bestimmten Fällen nicht auszuschließen ist. Die Möglichkeit der Cyclisierung von Homoallenylkationen wie 23 zu Cyclobutenylcarbinyllationen wurde von SANTELLI und BERTRAND⁴⁵ gezeigt. So konnten sie bei der Acetolyse von β -Allenyltosylaten unter anderem auch Cyclobuten- und exo-Methylen-cyclobutan-Derivate isolieren.



Da bei der Umsetzung von 21 mit Ethoxyisobuten neben 49 nur noch 50 und kein 2-Vinylinden gefunden wurde, ist der in Gleichung 1 formulierte konzertierte 6-Elektronenprozeß unwahrscheinlich.

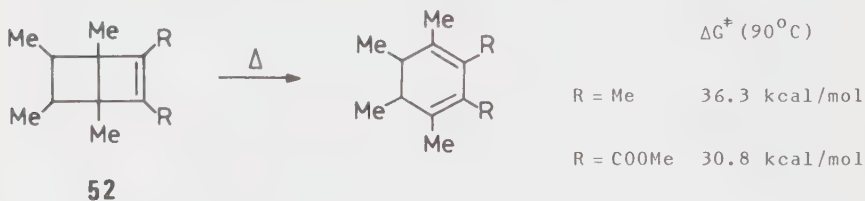
b. Ringöffnung des Cyclobutenylcarbinyllations 24

Aus der Struktur der 2-Vinylindene 33c, 33f und 33g ist keine Aussage über die Stereochemie der Ringöffnung des Cyclobutenylcarbinyllations 24 möglich. Da es sich um eine thermische Reaktion handelt, sollte die Ringöffnung nach WOODWARD und HOFFMANN¹⁰ konrotatorisch erfolgen. Auffallend ist, daß im Kation 24 gegenüber neutralen Cyclobutensystemen⁴⁶ die Ringöffnung schon bei sehr tiefen Temperaturen eintritt. Dies ist bemerkenswert, da nach einer qualitativen Analyse von CARPENTER⁴⁷ Elektronenaccep-

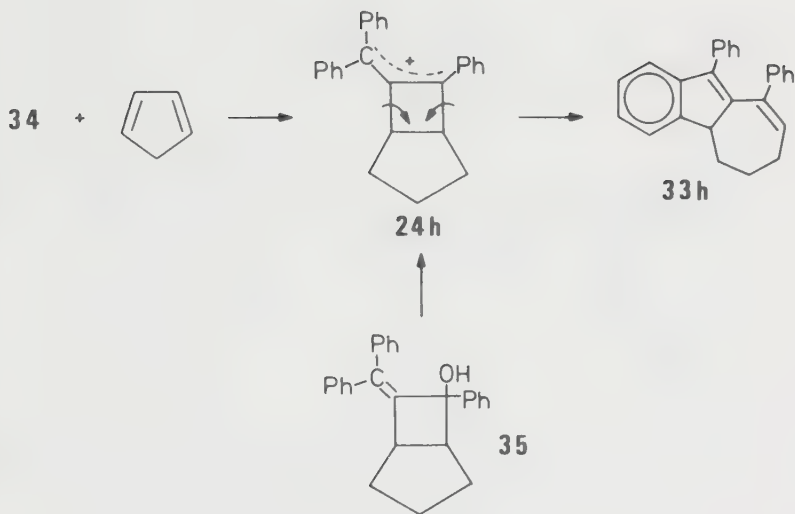
toren an C-1 die Aktivierungsenergie der konrotatorischen Ringöffnung sogar erhöhen sollten. Andererseits zeigte diese quali-



tative Analyse, daß Acceptorsubstituenten die Reaktionsgeschwindigkeit der disrotatorischen Ringöffnung beschleunigen. Damit steht im Einklang, daß sich im Bicyclo[2.2.0]hexen 52 beim Übergang von $R = \text{Me}$ zu $R = \text{COOMe}$ die freie Aktivierungsenthalpie für die disrotatorische Ringöffnung um 5.5 kcal/mol erniedrigt.⁴⁸



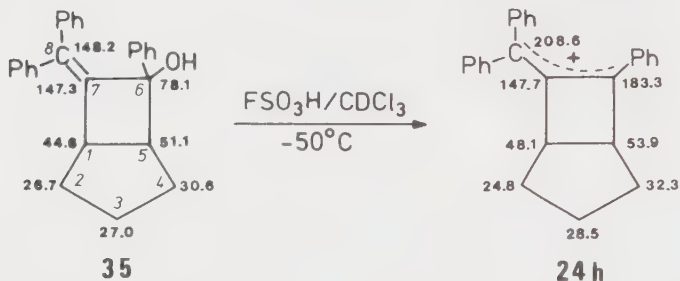
Es stellt sich nun die Frage, ob die positive Ladung im Cyclobutenylcarbinyllkation als ein extrem starker Elektronenacceptor in der Lage ist, die Aktivierungsenergie für die disrotatorische Ringöffnung so weit abzusenken, daß sie gegenüber der konrotatorischen bevorzugt wird. Um zu sehen, ob die disrotatorische Ringöffnung prinzipiell in Frage kommt, wurde 24h studiert.



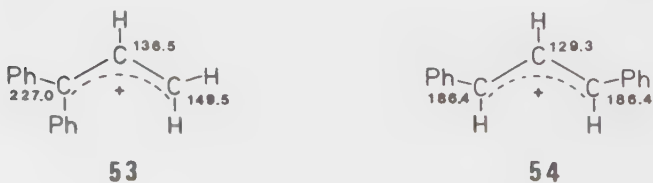
24h ist durch Protonierung des [3.2.0]-bicyclischen Allylalkohols 35 zugänglich. Wurde 35 bei -30°C mit einem Überschuß an Fluorsulfonsäure behandelt und auf 0°C aufgewärmt, konnte nach alkalischer Aufarbeitung 33h in 81.5 % Ausbeute isoliert werden. Die Bildung des Diphenyltetrahydrobenz[α]azulens 33h kann am einfachsten über eine disrotatorische Ringöffnung des [3.2.0]-bicyclischen Kations 24h erklärt werden.

Um die Kinetik der Ringöffnung von 24h direkt NMR-spektroskopisch verfolgen zu können, wurden zunächst die spektroskopischen Daten der auftretenden Kationen bestimmt. Deshalb wurde 35, gelöst in CDCl_3 , bei -50°C zu überschüssiger Fluorsulfon-

säure getropft und von der erhaltenen dunkelroten Lösung jeweils ein ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektrum registriert.



Bei einem Vergleich der dabei beobachteten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen mit denen im Ausgangsalkohol 35 erkennt man, daß die [3.2.0]-bicyclische Molekülstruktur im entstandenen Kation noch vorhanden ist. Die Resonanzen in 24h für C-1 bis C-5 sind nur geringfügig gegenüber 35 verschoben. Eine Unterscheidung zwischen C-1 und C-5 und zwischen C-2, C-3 und C-4 ist nicht möglich. Für die Kohlenstoffe C-6 und C-8 ergibt sich die erwartete starke Tieffeldverschiebung. Die Resonanz für C-7 ist fast unverändert. Die Zuordnung der allylischen Kohlenstoffatome ist mit den chemischen Verschiebungen der Allylkationen 53⁴⁹ und 54⁴⁹ vereinbar.



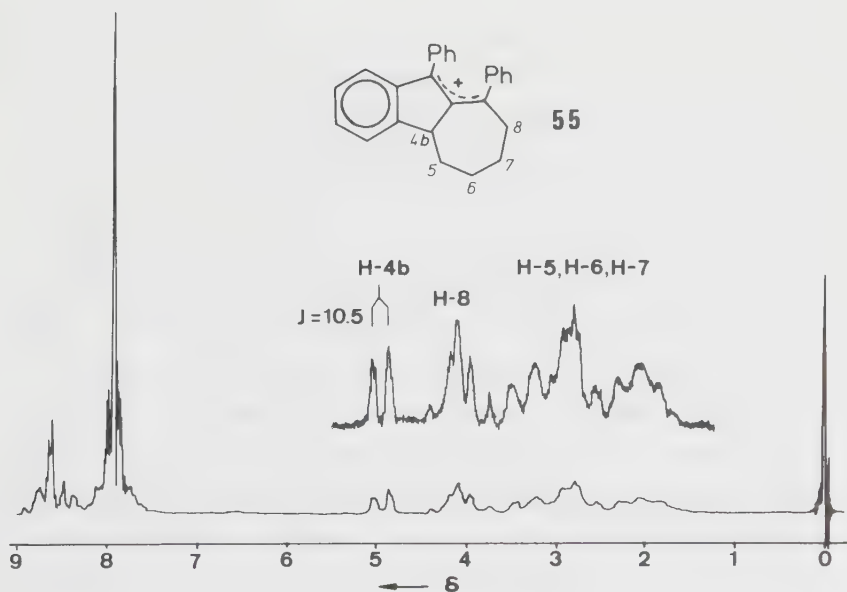
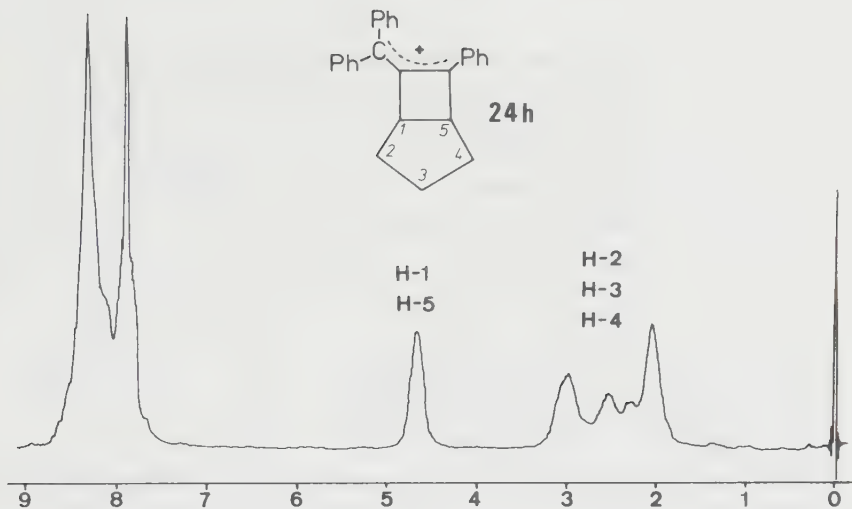
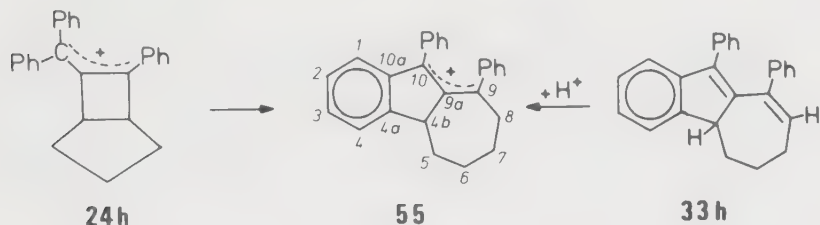


Abb. 2 60 MHz ^1H -NMR-Spektren der Kationen 24h und 55
($\text{CDCl}_3/\text{TMS extern}$)

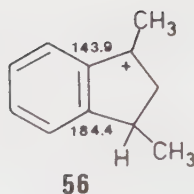
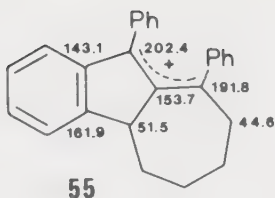
Das ^1H -NMR-Spektrum von 24h ist wenig aussagekräftig (Abb. 2). Es zeigt ein breites Multiplett von $\delta 1.7$ bis $\delta 3.33$, dem sechs Protonen entsprechen (H-2, H-3, H-4). Die beiden Brückenkopfprotonen H-1 und H-5 absorbieren als breites Singulett bei $\delta 4.68$. Sie zeigen von allen aliphatischen Protonen in 24h die größte Tieffeldverschiebung, da sie am nächsten an den positiven Zentren sitzen. Die 15 Aromatenprotonen absorbieren als Multiplett von $\delta 7.50$ bis $\delta 8.75$ mit zwei Maxima bei $\delta 7.83$ und $\delta 8.28$.

Um die spektroskopischen Daten des Umlagerungsproduktes von 24h zu erhalten, wurde die ^{13}C -NMR-Probe für 2 Stunden auf -15°C aufgewärmt und dann erneut vermessen. Im Spektrum treten jetzt im Aliphaten-Bereich neben den Signalen von 24h noch vier Triplets und ein Dublett auf, bei $\delta > 130$ zusätzlich sieben Singulets. Da bei -15°C die Umlagerung von 24h unvollständig war, wurde die ^1H -NMR-Meßlösung noch einmal einige Zeit auf 0°C erwärmt. Im Spektrum waren die Signale für 24h verschwunden, und es zeigten sich aliphatische und aromatische Protonen im Verhältnis 9:14. Von den Aromatenprotonen absorbieren 10 Protonen als zentriertes Multiplett bei $\delta 7.93$ und vier Protonen als Multiplett von $\delta 8.25$ bis $\delta 8.95$. Es wurde deshalb vermutet, daß nicht das 2-Vinylallylkation 26 vorliegt, sondern ein Folgeprodukt, eventuell protoniertes 33h. Um dies zu überprüfen, wurde 33h in CDCl_3 mit überschüssiger Fluorsulfonsäure behandelt. Dabei erhielt man dieselben Signale wie bei der Umlagerung von 24h, so daß die Struktur von 55 gesichert ist. Es zeigt im ^{13}C -NMR-

Spektrum vier Triplets, von denen die Signale bei $\delta 25.4$, 28.9 und 32.9 C-5, C-6 und C-7 zugeschrieben werden. Das vierte Triplett bei $\delta 44.6$ kann C-8 zugeordnet werden, da C-8 direkt an ein positives Zentrum gebunden ist und damit gegenüber den anderen Ringkohlenstoffen Tieffeld-verschoben sein sollte. Für C-4b bleibt das Dublett bei $\delta 51.5$.



Die Zuordnung der bei $\delta > 130$ beobachteten sieben Singulets gelingt durch einen Vergleich mit den spektroskopischen Daten von 24h und dem Indanyl-Kation 56.^{37a} In 55 absorbieren C-9 und C-10 ebenfalls wie die beiden im Allylsystem von 24h endständigen Kohlenstoffe bei tiefstem Feld ($\delta 191.8$ und $\delta 202.4$). Da die positive Ladung in 55 ähnlich wie im Indanylkation 56 auch auf den Benzolring des Indanteils verteilt sein sollte, können in 55 die beiden Resonanzen bei $\delta 143.1$ und $\delta 161.9$ C-10a und C-4a zugeschrieben werden. Das Signal bei $\delta 153.7$ läßt sich mit der Absorption von C-9a vereinbaren. Die beiden restlichen Singulets bei $\delta 133.2$ und $\delta 139.0$ bleiben für die C_{ipso} -Kohlenstoffe der Phenylsubstituenten an C-9 und C-10.



Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) ist die Zuordnung der Signale schwierig. Das Dublett bei $\delta 4.95$ mit einer Kopplung $J = 10.5$ Hz könnte H-4b, das Multipllett von $\delta 3.68$ bis $\delta 4.48$ den beiden Protonen an C-8 und das Multipllett von $\delta 1.60$ bis $\delta 3.60$ den restlichen sechs Ringprotonen zugeordnet werden.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 24h $\rightarrow$ 55 wurde 35 mit einem Überschuß an Fluorsulfonsäure in CDCl_3 bei -50°C erzeugt und bei -13°C ^1H -NMR-spektroskopisch das Verschwinden des breiten Brückenkopf-Singulets von 24h ($\delta 4.95$) und das Wachsen des Multipletts der C-8 Protonen von 55 ($\delta 3.68$ bis $\delta 4.48$) verfolgt. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde bei zwei unterschiedlichen FSO_3H -Konzentrationen durchgeführt, um zu zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstante k_1 vom Überschuß der Fluorsulfonsäure unabhängig ist. Bei der Auswertung der Meßergebnisse nach einer Reaktion 1. Ordnung erhielt man eine Gerade (Abb. 3), aus deren Steigung k_1 und daraus über die Eyring-Gleichung die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ berechnet wurde. Die in den beiden Messungen für k_1 und $\Delta G^\ddagger$ bestimmten Werte finden sich in Tab. 8.

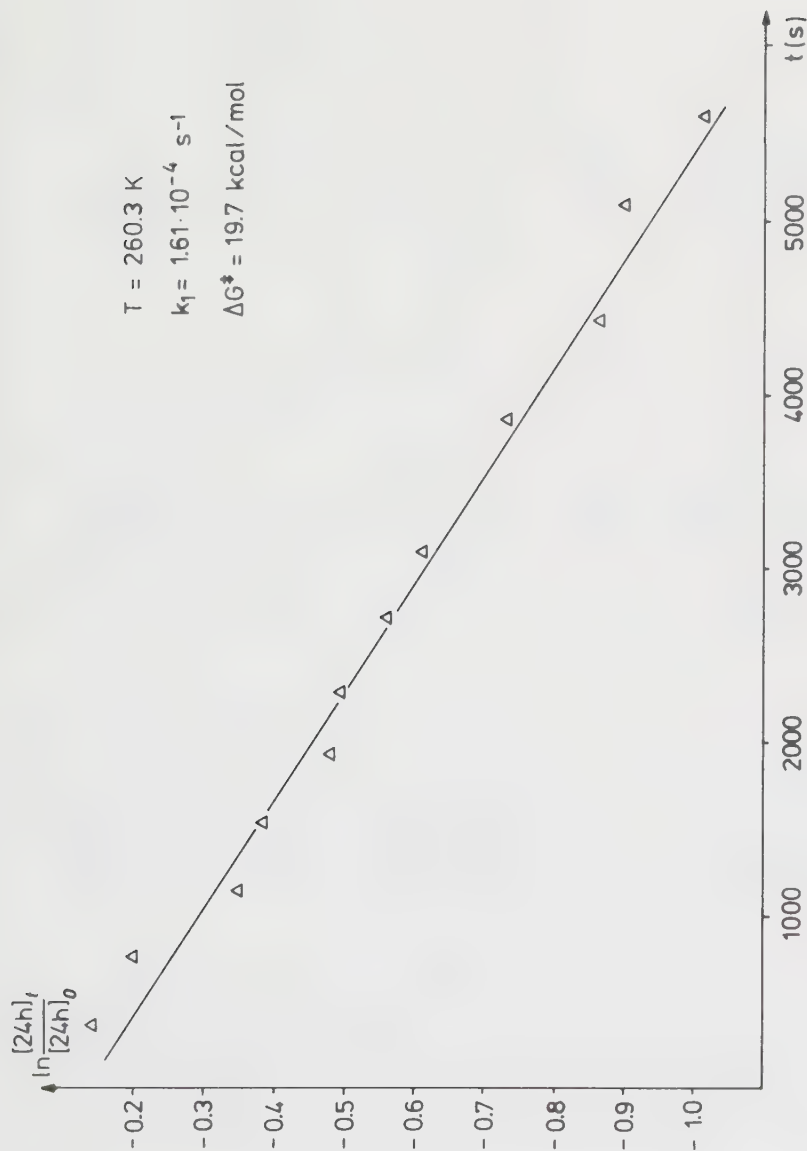


Abb. 3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Umlagerung von 24h zu 55 (35:FSO₃H = 1:3)

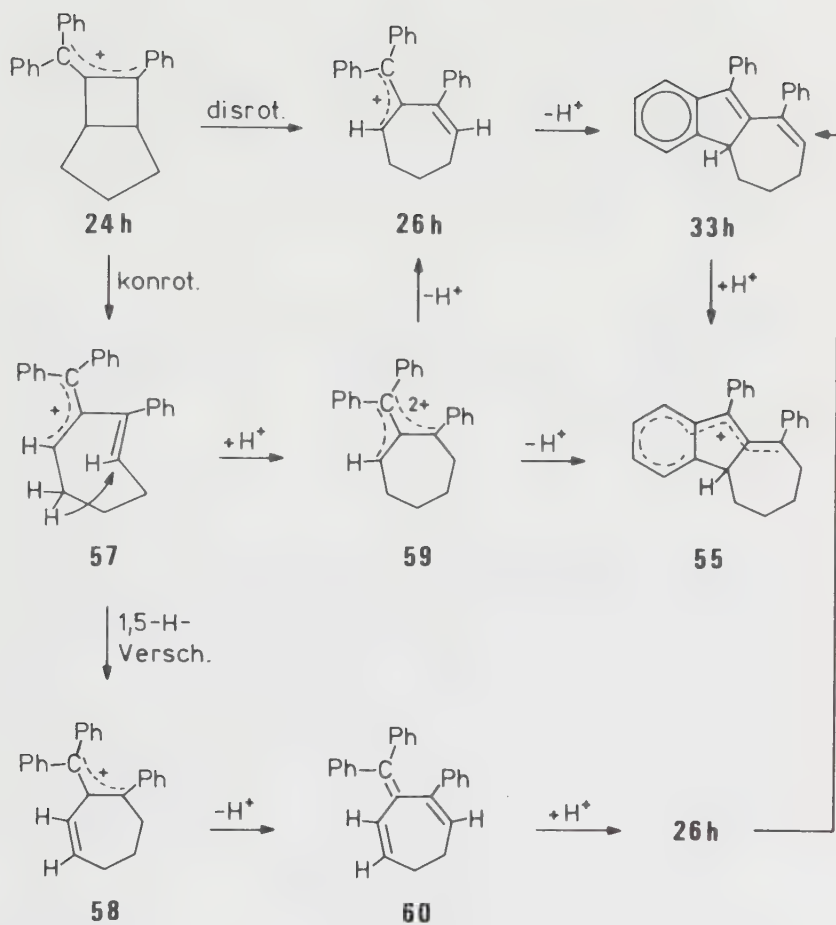
Tab. 8 Geschwindigkeitskonstanten und $\Delta G^\ddagger$ für die Umlagerung von 24h zu 55 bei unterschiedlichen FSO_3H -Konzentrationen

<u>35</u> : FSO_3H	T(K)	$k_1 (\text{s}^{-1})$	$\Delta G^\ddagger (\text{kcal/mol})$
1 : 3	260.3	$1.61 \cdot 10^{-4}$	19.7
1 : 5	259.6	$1.19 \cdot 10^{-4}$	19.8

Vergleicht man die für -12.5°C berechnete Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung des unsubstituierten Bicyclo[3.2.0]hept-6-ens ($k_{275^\circ\text{C}} = 1.37 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 45.5 \text{ kcal/mol}$)⁵⁰ mit k_1 der Umlagerung 24h $\rightarrow$ 55, findet man für 24h eine Reaktivitätssteigerung um den Faktor 10^{20} .

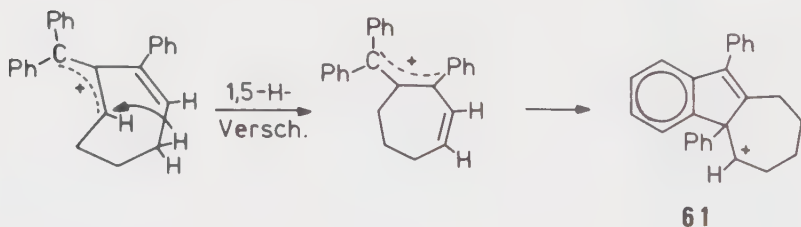
Für die Umlagerung von 24h zu 55 sind mehrere Wege denkbar. Sie sind in Schema 7 zusammengefaßt. Der einfachste Weg führt, wie schon erwähnt, durch die disrotatorische Ringöffnung zum Allylkation 26h, aus dem durch Cyclisierung und Deprotonierung 33h entsteht, das zu 55 reprotoniert wird.

Der konrotatorische Mechanismus könnte über das cis,trans-Cycloheptadien-System des Kations 57 laufen, das durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung in das Allylkation 58 übergehen kann. Eine entsprechende 1,5-Wasserstoffverschiebung wurde

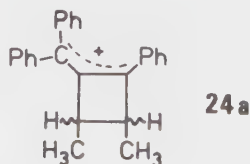


Schema 7

von McCONAGHY und BLOOMFIELD im Anschluß an die konrotatorische Ringöffnung des Bicyclo[3.2.0]hept-6-ens postuliert.⁵¹ 58 könnte dann zu 60 deprotoniert und zu 26h reprotoniert werden, wodurch ein Übergang zu 55 möglich wäre. Die andere Möglichkeit der konrotatorischen Ringöffnung würde nach einer 1,5-Wasserstoffverschiebung und anschließender Cyclisierung nicht zu 55, sondern zu 61 führen.



Vergleicht man die Ringöffnung von 24h mit der des monocyclischen Kations 24a, so sollte die Geschwindigkeit des konrotatorischen Prozesses bei 24a sehr viel größer sein als bei 24h, da im Übergangszustand die sterische Spannung des cis,trans-Cycloheptadien-Systems von 57 wegfällt.

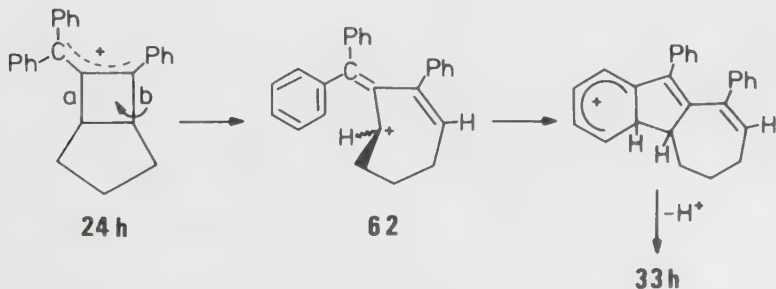


Bei der Addition von 34 an trans-Buten, bei der das Kation 24a als Zwischenstufe auftritt, wurde bei -60°C kein Ringöffnungs-

produkt beobachtet. Die Ringöffnung von 24a kann also nicht bzw. nicht wesentlich rascher sein als die von 24h, so daß ein konrotatorischer Ringöffnungsprozeß unwahrscheinlich ist.

Es wäre aber auch denkbar, daß vor Abschluß der konrotatorischen Ringöffnung zu 57 eine Protonierung unter Bildung des Dikations 59 erfolgt, so daß der Ring mit der trans-Doppelbindung vermieden wird. In diesem Fall sollte sich jedoch eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der FSO_3H -Konzentration feststellen lassen, was nicht der Fall ist (Tab. 8).

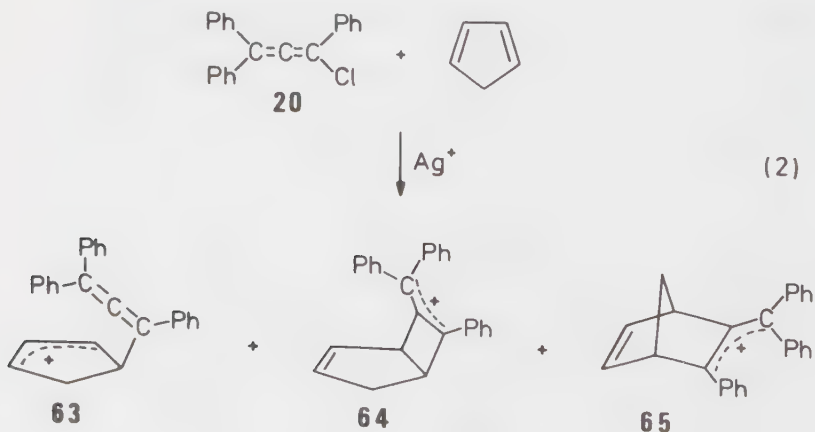
Alternativ zu den in Schema 7 gezeigten Ringöffnungen wäre für diesen Prozeß auch ein Mechanismus möglich, bei dem die Rotation um die beiden Bindungen a und b im Übergangszustand in stark unterschiedlichem Ausmaß abgelaufen ist. Wie unten gezeigt, könnte durch Drehung nur einer Bindung das nicht konjugierte, sekundäre Carbeniumion 62 entstehen, das möglicherweise, bevor es ganz ausgebildet ist, den Aromaten angreift und nach erfolgter Cyclisierung und Deprotonierung 33h liefert, das wiederum zu 55 reprotoniert werden kann.



Die experimentellen Ergebnisse legen somit die disrotatorische Ringöffnung der Cyclobutenylcarbinyllkationen nahe, können sie aber nicht zwingend beweisen. MNDO-Berechnungen am unsubstituierten Cyclobutenylcarbinyllkation, die eine Aussage über den Übergangszustand der Ringöffnung zuließen, wurden bereits begonnen, waren aber bei der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen.

D. Reaktionen des Triphenylallenylkations mit Cyclopentadien unter stabilen Ionenbedingungen

In meiner Diplomarbeit²³ konnte ich zeigen, daß das Chlortriphenylallen (20) mit Cyclopentadien und Silbertrifluoracetat zu Allenylcyclopentenyl- sowie zu [3.2.0]- und [2.2.1]-bicyclischen Allyl-Derivaten reagiert (Gleichung 2).



Wegen der zweifachen Phenylsubstitution am sp^2 -Kohlenstoff des intermediären Triphenylallenylkations (21) wird der nucleophile Angriff an das sp -Ende abgedrängt, so daß 21 im Gegensatz zu den früher studierten Allenylkationen¹⁹ ein Vinylkation-analoges Reaktionsverhalten^{11,52} zeigt. Um Einblick in die Reaktionsmechanismen zu gewinnen, haben wir die Addition von 21 unter stabilen Ionenbedingungen studiert. Dies eröffnet die Möglichkeit, einige der postulierten intermediären Carbeniumionen direkt spektroskopisch zu beobachten und ihre wechselseitigen Umlagerungen zu verfolgen.

1. Reaktionen des Triphenylallenyl-Hexachloroantimonats mit Cyclopentadien

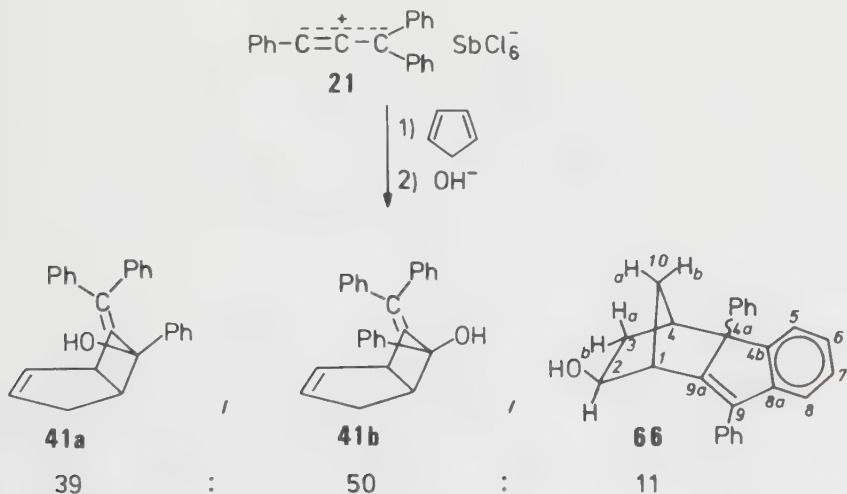
a. Darstellung von Triphenylallenyl-Hexachloroantimonat

Beim Versuch, 21 aus 20 und Antimonpentachlorid in situ zu erzeugen und an Cyclopentadien zu addieren, entstanden komplexe Produktgemische, so daß es günstig erschien, das Salz 21-SbCl_6^- in Substanz darzustellen. Wegen der hohen Reaktivität des Allenylkations 21 gegenüber dem Allen 20 ist es dabei notwendig, den Kontakt zwischen dissoziiertem (21) und undissoziiertem Material (20) möglichst kurz zu halten. Dies gelingt, wenn eine Lösung von 20 in Pentan tropfenweise zu einer Lösung von Antimonpentachlorid gegeben wird, weil sich das hierbei entstehende Salz (21-SbCl_6^-) spontan in Form dunkelroter Kristalle aus dem unpolaren Solvens ausscheidet.

Anions⁵⁴ zugeordnet werden kann. Bei der Hydrolyse mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung entstehen 34 und 42 im Verhältnis 44:56.

b. Cyclopentadien und $\underline{21}\text{-SbCl}_6^-$

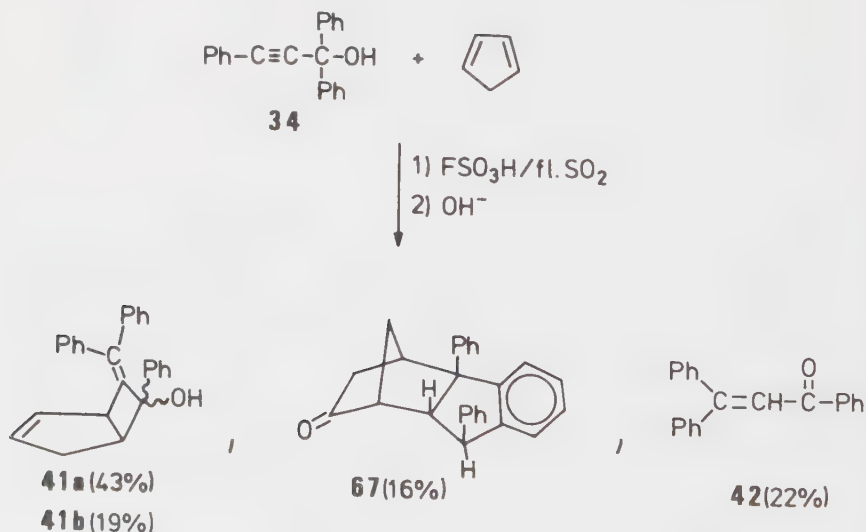
Versetzt man eine Lösung von $\underline{21}\text{-SbCl}_6^-$ in Schwefeldioxid bei -30°C mit einer Lösung von Cyclopentadien in Dichlormethan, erhält man nach alkalischer Hydrolyse in 29 % Gesamtausbeute die bereits bekannten [3.2.0]-Bicyclen 41a und 41b²³ sowie einen sekundären Alkohol, dem vermutlich die Struktur 66 zukommt. Das komplexe ¹H-NMR-Spektrum von 66 läßt sich durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ auflösen. Dabei zeigt sich, daß das zur Hydroxygruppe



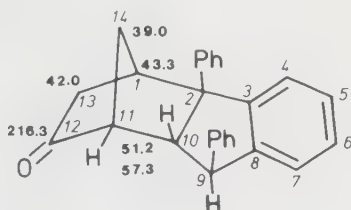
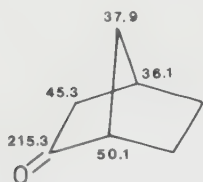
geminale Proton mit dem benachbarten Brückenkopfproton nicht koppelt, woraus die exo-Stellung der OH-Gruppe resultiert. Der Vergleich der beobachteten und nach der McCONNELL-Gleichung⁵⁵ berechneten induzierten Verschiebungen läßt keine Aussage über die Stereochemie an C-4a zu. Eine Struktur, bei der sich die OH-Gruppe an C-3 befindet, läßt sich spektroskopisch nicht ausschließen, ist aber aus mechanistischen Gründen weniger wahrscheinlich.

2. Reaktion des Triphenylpropinols (34) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Fluorsulfonsäure

Anders als bei der Verwendung von Antimonpentachlorid erwies es sich hier als günstiger, das Triphenylallenylkation in situ zu erzeugen. Tropft man 34 und Cyclopentadien bei -45 bis -50°C



gemeinsam zu Fluorsulfonsäure in flüssigem Schwefeldioxid, isoliert man nach alkalischer Aufarbeitung in 36 % Gesamtausbeute die diastereomeren Alkohole 41a und 41b sowie die Carbonylverbindungen 42 und 67. Verbindung 67 muß aufgrund der Infrarot-Absorption bei 1740 cm^{-1} ein Keton sein. Der Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Norbornanon deutet auf das Vorliegen eines entsprechenden Fragments hin.



67

Da nach dem ^{13}C -NMR-Spektrum keine nichtaromatischen sp^2 -Kohlenstoffe vorliegen, ergibt sich aus der Zahl der Doppelbindungsäquivalente, daß 67, wie 66, einen zusätzlichen Ring enthält. Die unten beschriebene Bildung von 67 aus 68 und 70 legt die angegebene Konstitutionsformel nahe.

Seine Konfiguration ergibt sich aus den H,H-Kopplungskonstanten. So zeigt die 5.6 Hz-Kopplung zwischen H-11 und H-10 die exo-Stellung von H-10, d.h., daß der Indanteil an den Norbornanteil endo-anelliert ist. Aus der 3.2 Hz-Kopplung zwischen H-9 und H-10 folgt deren trans-Stellung, wodurch die Stellung der 9-Phenylgruppe festgelegt ist.

3. Bildungsweise der Tricyclen 66 und 67

Es ist naheliegend, daß 66 und 67 Folgeprodukte des Allylkations 65 darstellen. Um dies zu beweisen, wurden die Alkohole 68 - 70 mit überschüssiger Fluorsulfonsäure in flüssigem Schwefeldioxid behandelt. In allen Fällen erhielt man bei -60°C ein Gemisch

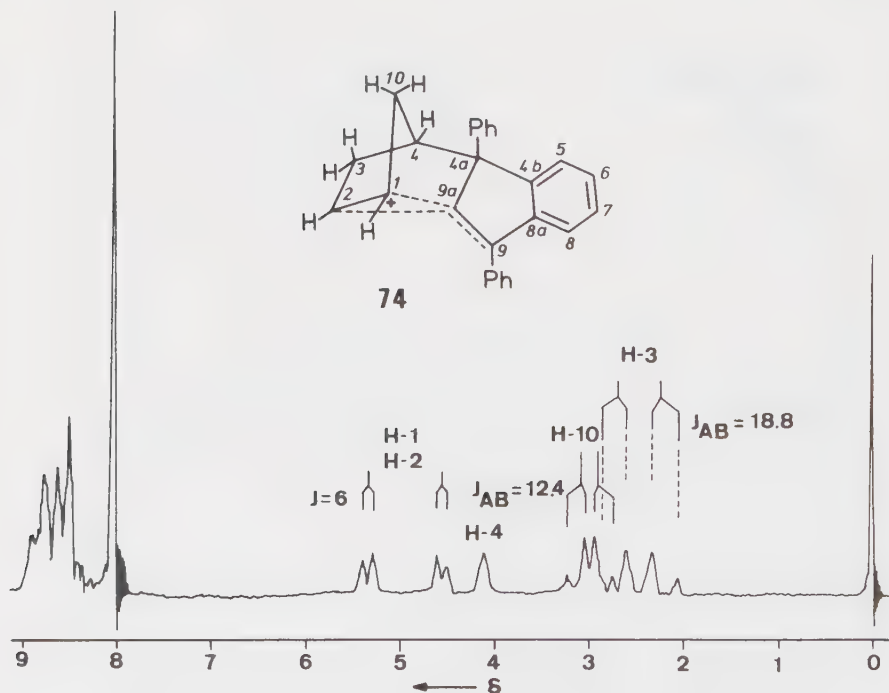


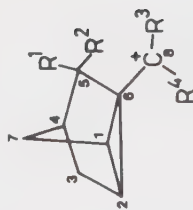
Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum des Kations 74 (60 MHz, TMS extern)
in CDCl_3

zweier Carbeniumionen, dessen Zusammensetzung sich beim Erwärmen auf -30°C nicht veränderte. Tropft man 68 - 70 dagegen bei -78°C zu Fluorsulfonsäure in CDCl_3 und läßt dann auf Raumtemperatur aufwärmen, beobachtet man lediglich eines der beiden bei -60°C vorliegenden Ionen, dem sich die Struktur 74 zuordnen läßt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 74 (Abb. 5) zeigt, daß die positive Ladung über zwei Arylreste delokalisiert ist, während der dritte Benzolkern praktisch ungeladen ist (5-Protonen-Singulett bei $\delta 7.97$). Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei $\delta 201.1$, woraus hervorgeht, daß sich ein Großteil der positiven Ladung auf C-9 befindet. Neben zwei aromatischen Ringen tragen auch C-1 und C-2 einen Teil der positiven Ladung. Nimmt man das ^{13}C -NMR-Spektrum von 74 bei 0°C und -50°C auf, beobachtet man die gleichen chemischen Verschiebungen. Daraus geht hervor, daß 74 eine statische Spezies darstellt, daß also nicht ein Satz miteinander im Gleichgewicht befindlicher Carbeniumionen (C^+ an Position 1, 2 oder 9) vorliegt. Wie Tab. 9 zeigt, sind die für 74 beobachteten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen in Einklang mit den von SORENSEN für symmetrische Nortricyclylcarbinylkationen berichteten Werten.⁵⁶

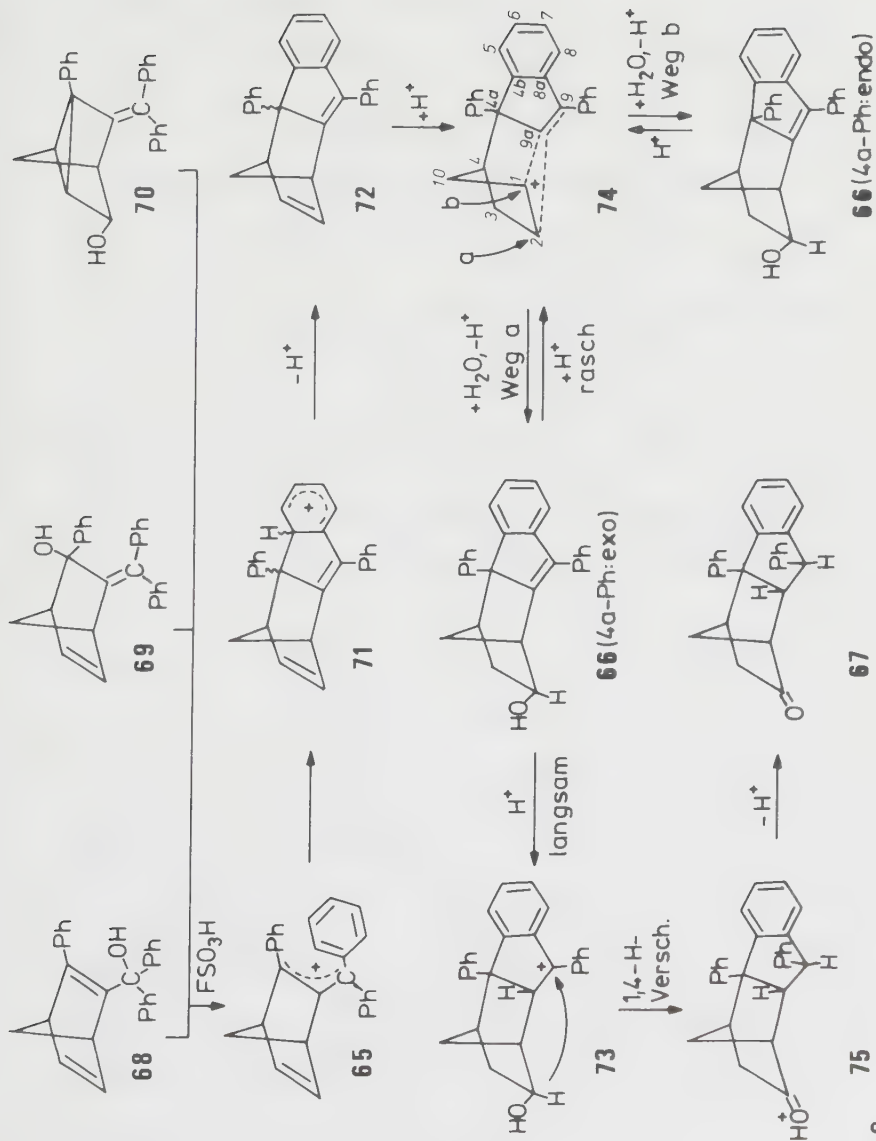
Schema 8 zeigt, daß das Allylkation 65, das beim Behandeln von 68 - 70 mit Fluorsulfonsäure entsteht, zunächst den für Phenylallylkationen typischen Fünfringschluß eingeht.³⁷ Dabei entsteht das Kation 71, das durch Deprotonierung und Reprotonierung

Tab. 9 ^{13}C -NMR-Daten einiger Nortricycylcarbinyl-Kationen



R^1	R^2	R^3	R^4	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	Lit.
H	H	H	H	112.9	112.9	39.8	36.5	31.0	113.5	39.8	191.4	56
H	H	CH_3	CH_3	86.1	86.1	38.1	33.0	31.4	84.2	38.1	249.6	56
Ph			Ph	43.5 ^a	90.2 ^a	30.6 ^b	38.7	69.8	89.2	37.2 ^b	201.1	
Weitere Signale: 125.7, 126.4, 128.3, 128.6, 129.7, 129.9, 130.8, 131.6, 135.4, 137.5, 138.0, 139.8, 160.6												

a, b) Zuordnung nicht eindeutig möglich



Schema 8

über 72 zu 74 umlagern kann. Alternativ zu diesem in Schema 8 gezeigten Weg könnte 71 auch durch Protonierung an C-3 in ein Dikation übergehen, dessen Deprotonierung ebenfalls das spektroskopisch beobachtete Carbokation 74 ergäbe. Je nachdem, ob der nucleophile Angriff von Wasser an C-1 oder C-2 erfolgt, kann es zur Bildung zweier diastereomerer Alkohole (66) kommen, die sich in der Konfiguration an C-4a unterscheiden. Wie oben erwähnt, läßt sich die Stereochemie des von uns erhaltenen Isomeren spektroskopisch nicht ermitteln.

66 liefert wie 68 - 70 beim Einbringen in überschüssige Fluorsulfonsäure das Kation 74. Behandelt man dagegen 68 oder 70 mit äquimolaren Mengen Fluorsulfonsäure, kommt es zur Umlagerung in 67; entsprechende Reaktionen sind für die Alkohole 66 und 69 zu erwarten. Dieses Verhalten wird in der unteren Hälfte von Schema 8 gedeutet.

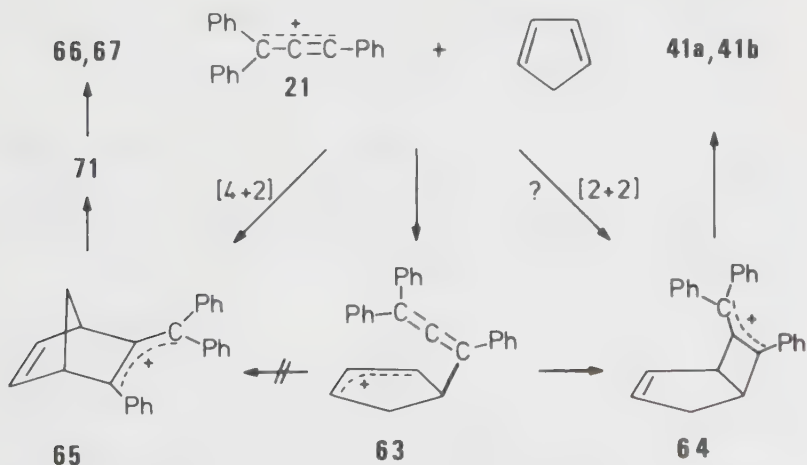
Arbeitet man mit überschüssiger Fluorsulfonsäure, liegt das aus den Alkoholen abgespaltene Wasser in protonierter Form vor, steht also nicht mehr als Nucleophil zur Verfügung. Werden dagegen nur äquimolare Mengen an Fluorsulfonsäure verwendet, können durch Wasseranlagerung an 74 die Alkohole 66 gebildet werden. Das Isomere 66 mit dem endo-anellierten Indenring (4a-Ph:exo) kann nun durch Protonierung an C-9a das Kation 73 ergeben, das durch 1,4-Wasserstoffverschiebung in 75, die protonierte Form des Ketons 67 übergeht. Dieser Mechanismus erklärt die aus den

H,H-Kopplungskonstanten abgeleitete Stereochemie von 67. Somit ist 66 das kinetisch, 67 das thermodynamisch gelenkte Folgeprodukt von 74.

4. Mechanismus der Triphenylallenylkation-Cycloadditionen:

Konzertiert oder stufenweise?

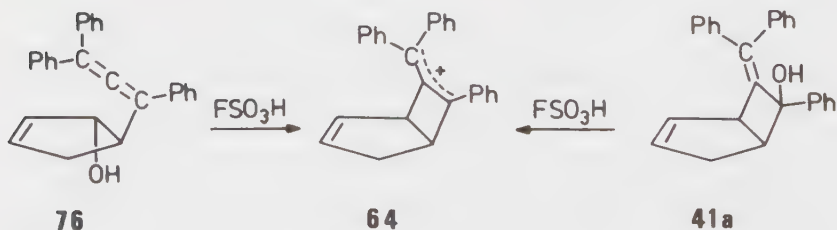
Da nunmehr gesichert ist, daß die Tetracyclen 66 und 67 Folgeprodukte des [2.2.1]-Bicyclus 65 darstellen, ist es trotz der mäßigen, in Abschnitt D.1 und D.2 beschriebenen Ausbeuten an Additionsprodukten eindeutig, daß zwischen dem Triphenylallenylkation (21) und Cyclopentadien unter stabilen Ionenbedingungen die [2+4]-Cycloaddition und die [2+2]-Cycloaddition nebeneinander ablaufen. Bei den Silbertrifluoracetat-initiierten Reak-



Schema 9

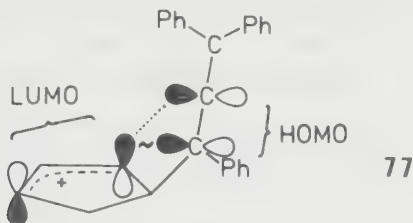
tionen in Pentan stellen Allenylcyclopentenole, wie 76, den Hauptanteil der Additionsprodukte dar.²³ Dagegen wurden unter stabilen Ionenbedingungen keine Abfangprodukte von 63 isoliert, so daß man annehmen muß, daß 63 zu 64 oder zu 65 cyclisiert (Schema 9).

Rührt man fein gepulvertes 76²³ bei -78°C in eine Lösung von 1.15 Äquivalenten Fluorsulfonsäure in Schwefeldioxid ein, erhält man 64, das sich NMR-spektroskopisch beobachten läßt; d.h. 63 cyclisiert im Rahmen der NMR-Nachweisgrenze ausschließlich zu 64. Bei höherem Säureüberschuß kommt es zur Addition von Fluorsulfonsäure an die Doppelbindung des Fünfrings. Das gleiche NMR-Spektrum beobachtet man, wenn 41a in eine Lösung von Fluorsulfonsäure eingebracht wird. Im Gegensatz zu 65 (Abschnitt D.3) zeigt 64 bei -70°C keine Tendenz zur Cyclisierung. Das intakte [3.2.0]-bicyclische System in 64 läßt sich auch durch alkalische Hydrolyse beweisen, die zu den Alkoholen 41a und 41b führt.



Warum cyclisiert 63 zum Allylkation 64 und nicht zum weniger gespannten [2.2.1]-Bicyclus 65? Formel 77 zeigt, daß zwischen dem

Allylkation-Fragment und dem Allenylteil eine sterisch günstige 1,3-Wechselwirkung ($\sim$) eintreten kann, die die Knüpfung der 1,4-Bindung einleitet. Dagegen ist für die Entstehung von 65 eine relativ große Winkeldeformation erforderlich, bevor eine Bindungsbeziehung zwischen den beiden π -Systemen auftreten kann.



Da in Schema 9 die Cyclisierung 63 $\rightarrow$ 65 ausgeschlossen werden kann, muß 65 aus einer konzertierten $[4+2]$ -Cycloaddition hervorgehen. Die einzig verbleibende Unsicherheit in Schema 9 ist daher die Frage, ob der stufenweise $[2+2]$ -Cycloadditionsmechanismus noch durch den konzertierten $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Prozeß begleitet ist. Da eine zwingende Notwendigkeit für die zusätzliche Annahme des konzertierten Prozesses nicht besteht, deuten wir diese Ergebnisse durch einen konzertierten $[4+2]$ - und einen stufenweisen $[2+2]$ -Mechanismus (Occams Prinzip⁵⁷).

5. Schlußfolgerungen

Verzichtet man auf den Einsatz von "Occams razor" ergibt sich aus diesen Ergebnissen, daß die synchrone $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloaddition des Triphenylallenylkations (21) mit Cyclopentadien, so-

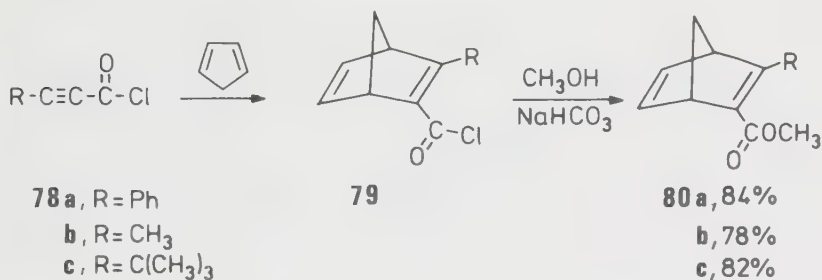
fern sie überhaupt stattfindet, dem stufenweisen Prozeß zumindest unterlegen ist. Wie bei den stufenweise cycloaddierenden Keteniminiumionen fehlt bei 21 ein energetisch hochliegendes HOMO, was neben dem dazu orthogonalen tiefliegenden LUMO Voraussetzung für eine konzertierte $[\pi^2_s + \pi^2_a]$ -Cycloaddition sein soll.⁵⁸ Es stellt sich daher die Frage, ob Vinylkationen, die orthogonal zum leeren p-Orbital ebenfalls kein hochliegendes HOMO besitzen, tatsächlich wie behauptet¹⁰ die " π^2_a -Komponenten par excellence für synchrone $[\pi^2_s + \pi^2_a]$ -Cycloadditionen" darstellen oder ob sie diesen Rang an die Ketene abtreten müssen.

E. Diels-Alder-Reaktionen von Propinsäurechloriden mit Cyclopentadien

Für die Synthese des Allylkohols 68 (Schema 8, S. 65) wurde der Ester 80a benötigt. Ausgangspunkt für die Synthese sollte die Addition des Propinsäurechlorids 78a an Cyclopentadien sein. Die Widersprüchlichkeiten, die über diese Reaktion in der Literatur zu finden sind (siehe unten), veranlaßten uns, die Reaktionen von Propinsäurechloriden mit Cyclopentadien zu untersuchen.

Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien mit Olefinen stellen einen einfachen Syntheseweg für [2.2.1]-Bicyclen dar.^{59a} Während elektronenarme Olefine sehr leicht mit Cyclopentadien reagieren,^{59b,c} scheint die Cycloaddition an Alkine problematisch zu sein.

Während Acrylsäurechloride zu den reaktivsten Dienophilen gehören,^{59b,c} berichten GLASS und SMITH, daß das Phenylpropinsäurechlorid mit Cyclopentadien innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur keine nennenswerte Reaktion eingeht.⁶⁰ Deshalb benutzten BAUM und VIEHE den Umweg über acetylenische Iminiumsalze, um Norbornadienderivate wie 80 zu synthetisieren.⁶¹ In früheren Veröffentlichungen wurde jedoch über eine Addition von Phenylpropinsäurechlorid an Cyclopentadien berichtet.^{62,63} Es konnten 41 % des Cycloadditionsproduktes erhalten werden, wenn eine Lösung von Phenylpropinsäurechlorid und Cyclopentadien in Toluol 48 Stunden unter Rückfluß gekocht wurde.⁶² Andere Autoren beschreiben eine spontane Reaktion von 78a mit Cyclopentadien in Gegenwart einiger Kristalle Pikrinsäure.⁶³

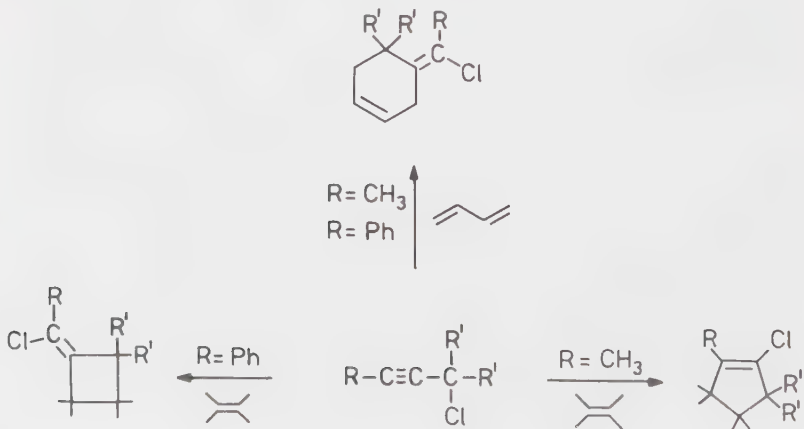


Werden 78a und Cyclopentadien bei 0°C gemischt, auf Raumtemperatur aufgewärmt und in eine Suspension von Natriumhydrogencarbonat in Methanol eingegossen, kann der Ester 80a in 84 % Ausbeute isoliert werden. Wurden die Cycloadditionsreaktionspartner ohne Kühlung gemischt, tritt in einer exothermen Reaktion neben der Cycloaddition teilweise Polymerisation des Cyclopentadiens ein.

Die Propinsäurechloride 78b und 78c reagieren ebenfalls bei Raumtemperatur mit Cyclopentadien in guten Ausbeuten zu den Norbornadienen 80b und 80c. Wegen der milden Reaktionsbedingungen dieser Cycloadditionen⁶⁴ und der vielseitigen Reaktivität der Säurechloride 79 halten wir diesen Syntheseweg für die Methode der Wahl, um Norbornadien-2-carbonsäurederivate darzustellen, da sogar die sterisch gehinderte t-Butylverbindung 78c leicht bei Raumtemperatur reagiert.

F. Lewissäure-katalysierte Additionen von Alkynylchloriden an Olefine

Alkynylchloride lassen sich, wie in der Einleitung bereits ausgeführt, unter Zinkchlorid-Katalyse an Olefine addieren, wobei je nach Reaktionsbedingungen lineare oder cyclische Additions-



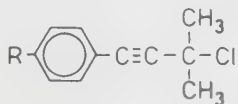
produkte entstehen.^{19,20,21} Der Substituent an der Dreifachbindung des Alkynylchlorids bestimmt die Ringgröße des gebildeten cyclischen Produkts. Mit R = Methyl gelangt man bei der Addition an einfache Olefine zu Cyclopenten, mit R = Phenyl zu Benzyldicyclobutanen.²¹ Die Addition an acyclische Diene führt bei beiden Substituenten zu Benzyldicyclohexenen.²⁰

In diesem Abschnitt soll nun der Einfluß des Arylsubstituenten und der Lewisäure auf die Cyclobutanbildung untersucht werden sowie die Anwendbarkeit der Lewisäure-katalysierten Addition von Alkynylchloriden an Diene zur Synthese terpenoider Systeme.

1. Lewisäure-katalysierte Reaktionen von 1-Aryl-3-chlor-alkinen mit einfachen Olefinen

a. Ausgangsprodukte

Die Alkynylchloride 81a und 81c wurden nach den früher beschriebenen Verfahren synthetisiert.^{19,20}

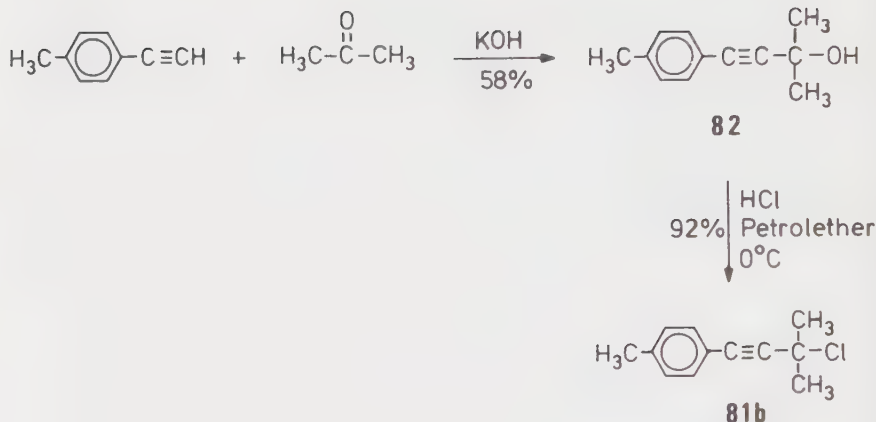


81a, R = H

b, R = CH₃

c, R = OCH₃

Entsprechend wurde 81b durch Kaliumhydroxid-katalysierte Addition von p-Methylphenylacetylen an Aceton und Behandlung des Alkinols 82 mit Chlorwasserstoff erhalten.

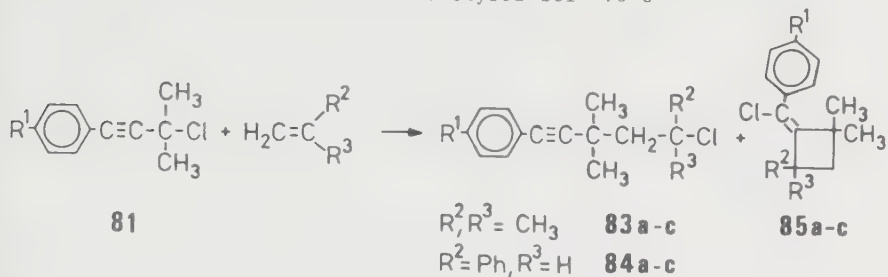


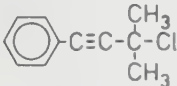
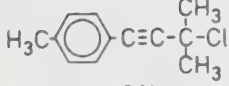
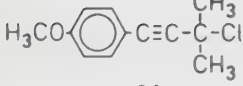
b. Additionen von 1-Aryl-3-chlor-alkinen an Isobuten und Styrol

Tropft man bei -78°C zu Zinkchlorid-Etherat¹⁹ in Methylenechlorid eine Mischung aus Isobuten und 81a, läßt sich nach einer Reaktionszeit von vier Stunden ein 90:10-Gemisch aus 83a und 85a isolieren (Tab. 10). MAYR erhielt bei -50°C aus 81a und Isobuten unter Zinkchlorid-Katalyse nach 30 Minuten 83a als einziges 1:1-Additionsprodukt.²⁵

Die Alkinyllchloride 81b und 81c reagieren unter Zinkchlorid-Katalyse ebenfalls mit Isobuten und liefern innerhalb von 30 bzw. 20 Minuten bei -78°C ein 70:30-Gemisch aus linearen und cyclischen 1:1-Produkten (Tab. 10).

Tab. 10 Lewisäure-katalysierte Umsetzungen von 1-Aryl-3-chlor-alkinen mit Isobuten und Styrol bei -78°C



Alkynylchlorid	Olefin	Lewis-säure	Zeit	Produkt	Aus-beute
 81a	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	ZnCl_2	4 h	$\frac{83\text{a}+85\text{a}}{(90:10)^b}$	96% ^a
		BCl_3	2 h	<u>85a</u>	97%
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$	ZnCl_2	40 min	<u>84a</u>	91% ^c
		BCl_3	1 h	<u>84a</u> + Oligomere	
 81b	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	ZnCl_2	30 min	$\frac{83\text{b}+85\text{b}}{(70:30)^b}$	99% ^a
		BCl_3	2 h	<u>85b</u>	81%
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$	ZnCl_2	3 h	<u>84b</u>	54% ^d
		BCl_3	1 h	<u>84b</u> + Oligomere	
 81c	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	ZnCl_2	20 min	$\frac{83\text{c}+85\text{c}}{(70:30)^b}$	87% ^d
		BCl_3	2 h	<u>85c</u>	38% ^d
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$	ZnCl_2	1.5 h	<u>84c</u>	31% ^d

a) Rohausbeute; b) im Rohprodukt ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmtes Verhältnis von 83:85; c) bei -50°C^{25} ; d) teilweise Zersetzung bei der Destillation

Styrol läßt sich mit 81b und 81c unter Zinkchlorid-Katalyse bei -78°C zu den linearen 1:1-Additionsprodukten 84b und 84c vereinigen. Die Ausbeuten der Styrol-Additionsprodukte 84b und 84c liegen wegen teilweiser Zersetzung bei der Destillation gegenüber 84a sehr viel niedriger. 81a und Styrol liefern bei -50°C 91 % 84a.²⁵

Wird Zinkchlorid-Etherat durch Bortrichlorid ersetzt, entsteht bei der Addition von 81a an Isobuten das Benzylidencyclobutan 85a in 97 % Ausbeute. Entsprechend reagieren die Alkinyllchloride 81b und 81c in Gegenwart von Bortrichlorid mit Isobuten unter Bildung von Cyclobutan-Derivaten (Tab. 10). Bei der Addition von 81a und 81b an Styrol unter Bortrichlorid-Katalyse gelang es nicht, die entsprechenden Cyclobutane zu erhalten. Es wurden neben den linearen 1:1-Produkten 84a bzw. 84b nur höhermolekulare Zersetzungsprodukte beobachtet.

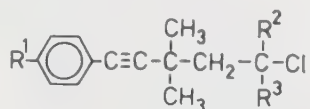
Die Addition von 81c an Isobuten lieferte nur schlechte Ausbeuten an 1:1-Additionsprodukten, da sich 81c unter dem Einfluß der Lewisäure teilweise zersetzte und die 1:1-Produkte bei der Destillation zum Teil polymerisierten. Teilweise Polymerisation trat auch bei der Destillation der Styroladditionsprodukte 84b und 84c ein.

c. Strukturaufklärung

Die Additionsprodukte 83b, 83c, 84b und 84c können durch einen Vergleich ihrer ^1H -NMR-spektroskopischen Daten mit den bereits

bekannten Produkten 83a und 84a als acyclische Additionsprodukte identifiziert werden. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen fast identische Signallagen (Tab. 11).

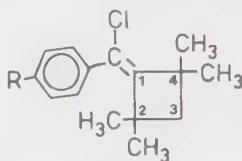
Tab. 11 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen der acyclischen 1:1-Additionsprodukte von 1-Aryl-3-chlor-alkinen an Isobuten und Styrol



Formel	R^1	R^2	R^3	R^1	$\delta\text{-CH}_3$	CH_2	R^2	R^3
<u>83a</u> ²⁵	H	CH_3	CH_3		1.40	2.07	1.73	1.73
<u>83b</u>	CH_3	CH_3	CH_3	2.32	1.42	2.12	1.80	1.80
<u>83c</u>	OCH_3	CH_3	CH_3	3.75	1.42	2.11	1.80	1.80
<u>84a</u> ²⁵	H	Ph	H		1.10/1.42	2.37	7.31	5.23
<u>84b</u>	CH_3	Ph	H	2.33	1.08/1.40	2.35	7.33	5.22
<u>84c</u>	OCH_3	Ph	H	3.82	1.10/1.42	2.37	7.38	5.25

Den Additionsprodukten 85b und 85c kann durch einen Vergleich ihrer ^1H -NMR-Spektren mit dem früher zweifelsfrei identifizierten 85a²⁵ die Struktur von Benzylidencyclobutanen zugeschrieben werden (Tab. 12).

Tab. 12 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen der
Benzylidencyclobutane 85a - 85c



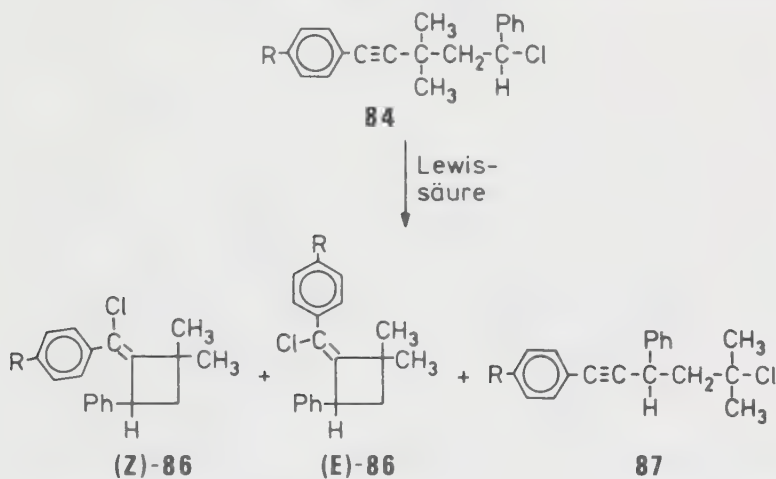
Formel	R	2-CH ₃	4-CH ₃	CH ₂	R
<u>85a</u>	H	0.99	1.42	1.63	
<u>85b</u>	CH ₃	1.03	1.43	1.67	2.33
<u>85c</u>	OCH ₃	1.02	1.43	1.67	3.80

d. Lewisäure-katalysierte Umlagerung der acyclischen Additions-
produkte 84a und 84b

Da bei der in Tab. 10 beschriebenen Addition von 81a an Styrol keine Vierringe gefunden wurden, wurde versucht, 84a durch Behandlung mit Zinkchlorid-Etherat bei 0°C zu cyclisieren. Während nach einer Reaktionszeit von einer Stunde 84a zurückgewonnen werden konnte, lagen nach 3 Tagen nur polymere Produkte vor. Deshalb wurden andere Lewisäuren wie Bortrichlorid und Zinn-(IV)-chlorid für die Cyclisierung eingesetzt. Die besten Ergebnisse lieferte dabei Zinn-(IV)-chlorid bei 0°C, das die beiden cyclischen Produkte (Z)-86a und (E)-86a sowie das Umlagerungsprodukt 87a in einer Reinausbeute von 69 % ergab (Tab. 13).

84b cyclisierte bei 0°C bereits in Gegenwart von Zinkchlorid-Etherat, wobei jedoch ein hoher Anteil an Zersetzungsprodukten entstand. Zu besseren Ergebnissen führte hier Bortrichlorid, das bei -40°C die Produkte 86b und 87b in 63 % Gesamtausbeute ergab (Tab. 13).

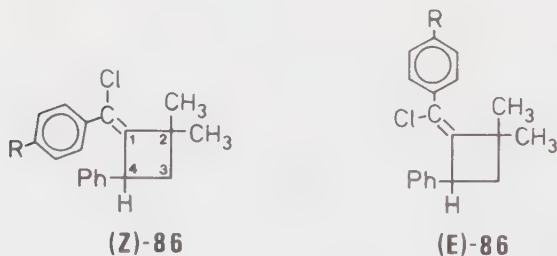
Tab. 13 Cyclisierung von 84a und 84b unter Lewisäure-Katalyse



R	Lewis-säure	Temp.	Zeit	Produkte (Ausbeute)		
H	SnCl ₄	0°C	2 h	<u>(Z)-86a</u> (7%)	<u>(E)-86a</u> (20%)	<u>87a</u> (42%)
CH ₃	BCl ₃	-40°C	3 h	<u>(Z)-86b</u> (11%)	<u>(E)-86b</u> (46%)	<u>87b</u> (6%)

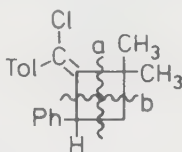
86a und 86b können durch einen Vergleich ihrer ^1H -NMR-Daten mit 85 als Benzylidencyclobutane identifiziert werden. Die Methylgruppen absorbieren in den (Z)-Isomeren von 86 bei δ 1.50-1.53, ähnlich wie die 4-Methylgruppen von 85, und in den (E)-Isomeren bei δ 1.02-1.15 wie die 2-Methylgruppen von 85 (Tab. 14). Die (Z)-Isomeren geben sich auch durch die Resonanzen ihrer Aromatenprotonen zu erkennen. Da beide Benzolringe in ihrem gegenseitigen positiven Abschirmbereich liegen, absorbieren die Arylprotonen der (Z)-Isomeren bei höherem Feld als die der (E)-Isomeren.

Tab. 14 ^1H -NMR-chemische Verschiebungen der Benzylidencyclobutane 86

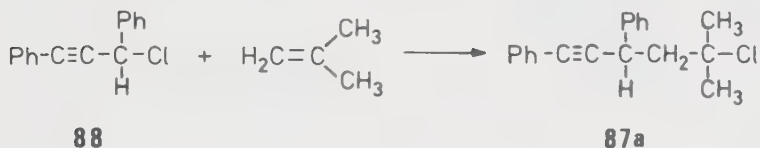


Formel	R	H-4	H-3	2-CH ₃	Aromaten-Protonen
<u>(Z)-86a</u>	H	4.37	2.38/1.83	1.53	7.00
<u>(Z)-86b</u>	CH ₃	4.40	2.38/1.83	1.50	7.02
<u>(E)-86a</u>	H	4.28	2.35/1.83	1.02/1.15	7.33
<u>(E)-86b</u>	CH ₃	4.23	2.33/1.83	1.03/1.15	7.23

Als zusätzliche Stütze für die Benzylidencyclobutan-Struktur können ihre Massenspektren herangezogen werden, in denen Peaks mit m/e -Werten beobachtet werden, die den beiden möglichen Spaltungsrichtungen des Cyclobutanringes entsprechen. So finden sich z.B. für 86b Peaks bei $m/e = 205$ (69 %, $\text{Tol}-\ddot{\text{C}}=\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\text{Ph}$, Weg b) und 157 (63 %, $\text{Tol}-\text{C}=\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-(\text{CH}_3)_2$, Weg a).



87a konnte durch unabhängige Synthese aus 88¹⁹ und Isobuten

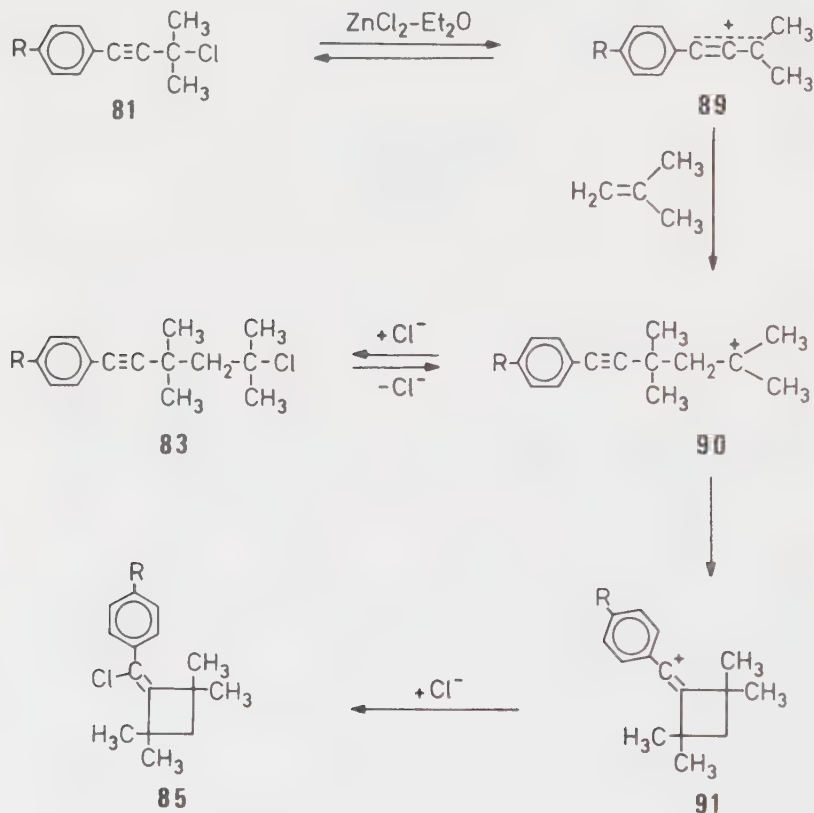


dargestellt werden. Die Identifizierung von 87b erfolgte durch Spektrenvergleich mit 87a.

e. Diskussion

Der Reaktionsmechanismus der Zinkchlorid-katalysierten Umsetzung der Alkynylchloride 81a - 81c mit Isobuten ist in Schema 10 skizziert und soll am Beispiel von $\text{R} = \text{H}$ erläutert werden. Das zugehörige Energieprofil findet sich in Abb. 6.

Zunächst dissoziiert das Alkynylchlorid 81a unter Bildung des Allenylkations 89a, das sich an Isobuten addiert und das tertiäre Kation 90a liefert. 90a kann nun mit Cl^- 83a ergeben oder



- a) $\text{R} = \text{H}$
- b) $\text{R} = \text{CH}_3$
- c) $\text{R} = \text{OCH}_3$

Schema 10

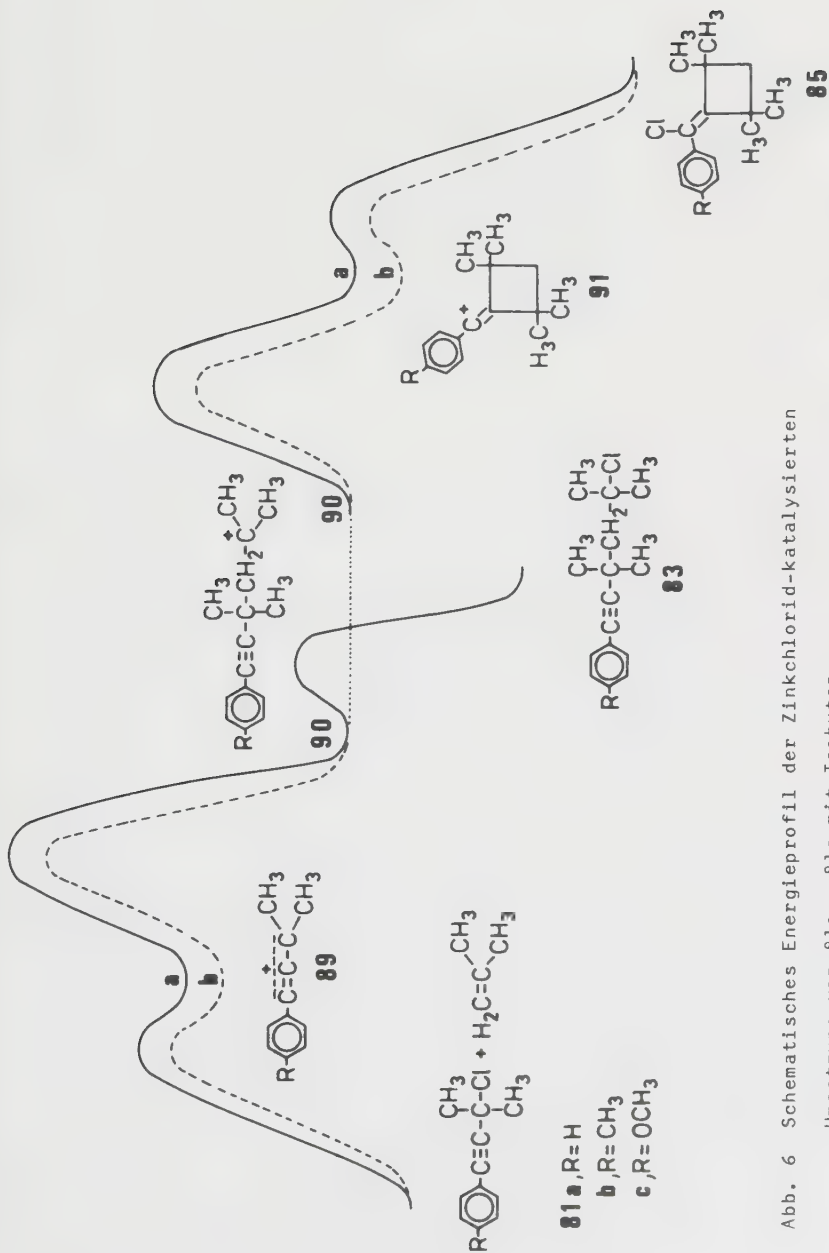


Abb. 6 Schematisches Energieprofil der Zinkchlorid-katalysierten Umsetzung von 81a - 81c mit Isobuten

über eine etwas höhere Barriere zum Vinylkation 91a cyclisieren, das sich in einer irreversiblen Reaktion mit einem Chloridion zum Vinylchlorid 85a vereinigt. Das bei -78°C mit Zinkchlorid-Etherat erhaltene Verhältnis 83a:85a = 90:10 ist dadurch zu erklären. Die von MAYR bei -10°C beobachtete Umlagerung von 83a zu 85a²⁵ läßt sich durch eine einleitende Redissoziation von 83a und anschließender π -Cyclisierung wie oben beschrieben deuten.

Die Additionen von 81b und 81c an Isobuten verlaufen nach dem gleichen Mechanismus, nur sind hier die kationischen Zwischenstufen 89 und 91 durch die Donorsubstituenten $\text{R} = \text{CH}_3$ bzw. $\text{R} = \text{OCH}_3$ stabilisiert (Abb. 6). Durch die Stabilisierung des Vinylkations 91 erniedrigt sich auch die Barriere der Cyclisierung von 90, wodurch der höhere Anteil an cyclischem Produkt 85 bei der Zinkchlorid-katalysierten Umsetzung von 81b bzw. 81c mit Isobuten bei -78°C erklärt werden kann.

Die ausschließliche Bildung der Benzylidencyclobutane 85 bei der Bortrichlorid-katalysierten Addition von 81a - 81c an Isobuten bei -78°C ist damit zu erklären, daß durch die stärkere Lewisäure die Bildung von Ionen begünstigt wird, so daß die Bildung der thermodynamisch stabileren Vinylcyclobutane 85 rascher erfolgt. Ein schematisches Energieprofil für die Zinkchlorid- und Bortrichlorid-katalysierte Addition von 81a an Isobuten ist in Abb. 7 gezeigt.

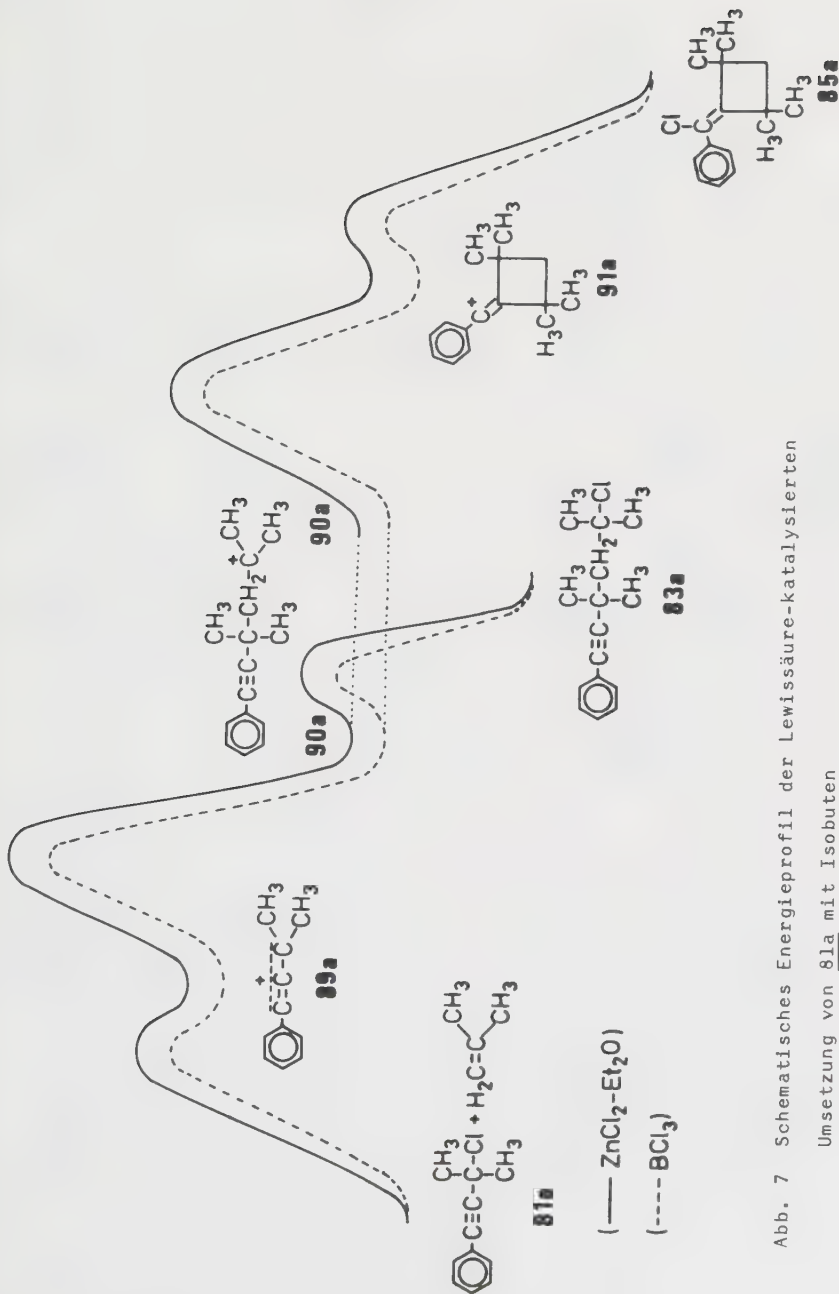
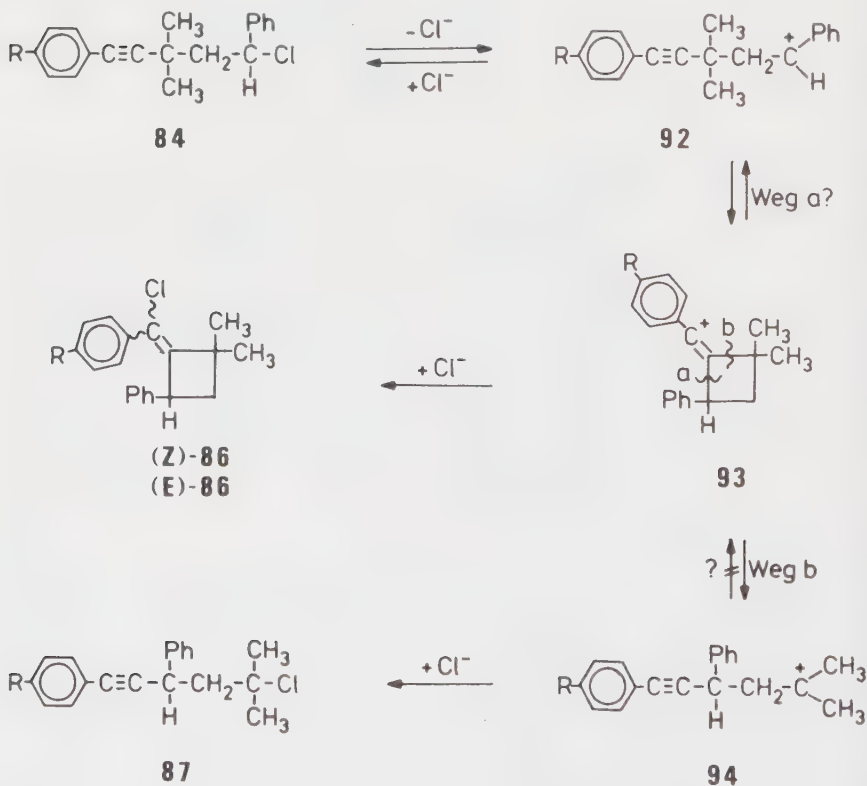


Abb. 7 Schematisches Energieprofil der Lewis säure-katalysierten

Umsetzung von 81a mit Isobuten

Die bei der Behandlung der Styroladdukte 84 mit Lewissäure erhaltenen Produkte können mit dem in Schema 11 gezeigten Mechanismus erklärt werden. So dissoziiert 84 unter dem Einfluß der Lewissäure zum acyclischen Kation 92, das zum Vinylkation 93



a) R = H

b) R = CH₃

Schema 11

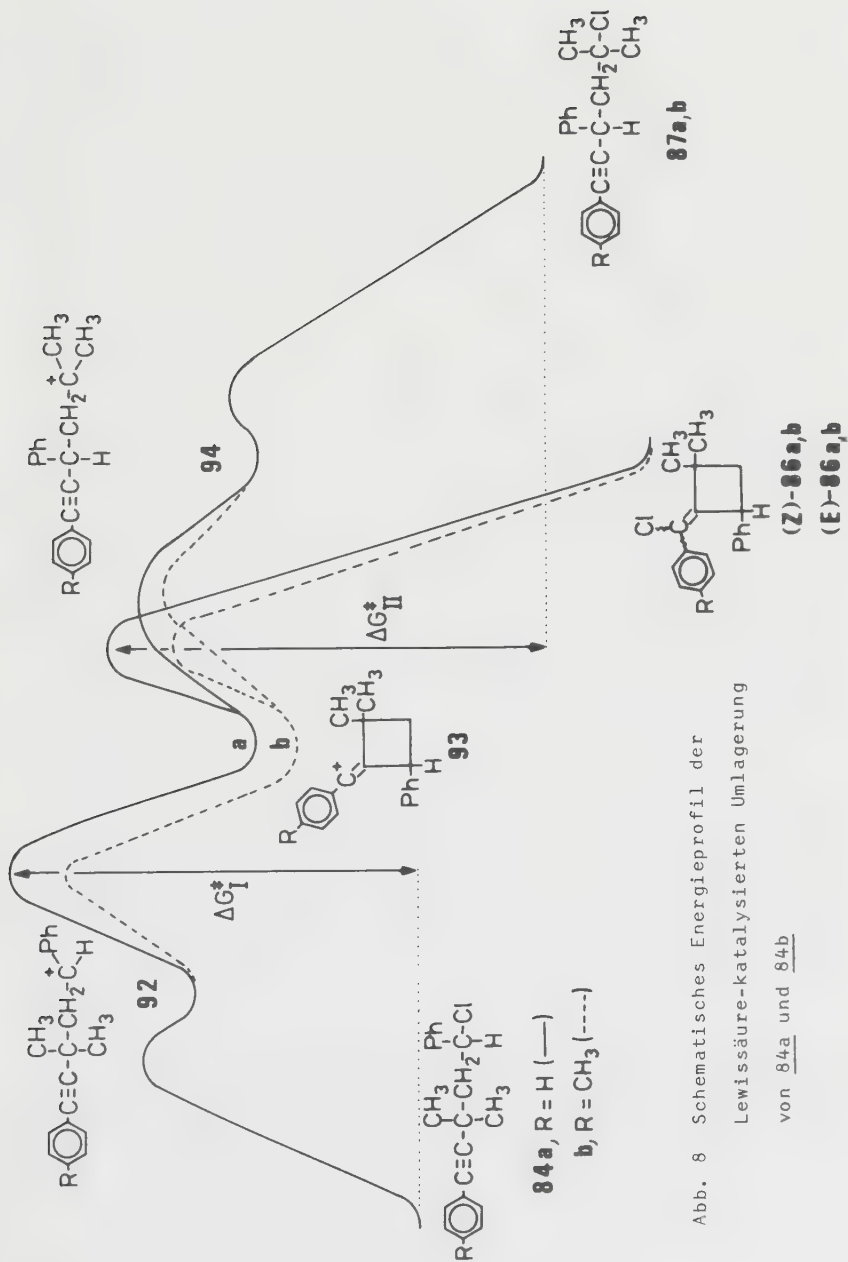


Abb. 8 Schematisches Energieprofil der
Lewis säure-katalysierten Umlagerung
von 84a und 84b

cyclisiert. Für 93 ergeben sich nun mehrere Wege zur Weiterreaktion. Es kann durch ein Chloridion irreversibel zu den (E)- und (Z)-isomeren Benzylidencyclobutanen 86 abgefangen werden. Andererseits kann 93 unter Ringöffnung wieder in 92 übergehen (Weg a) oder durch Spaltung der Bindung b (Schema 11) das acyclische Kation 94 ergeben, das mit Chloridionen 87 bildet. Da bei der Umsetzung von 84a mit Zinn-(IV)-chlorid neben 86a das tertiäre Chlorid 87a als Hauptprodukt auftritt, muß die Ringöffnung von 93a schneller erfolgen als die Abfangreaktion durch das Chloridion (Abb. 8). Wird 87a unter den gleichen Bedingungen wie 84a mit Zinn-(IV)-chlorid behandelt, so tritt keine Cyclisierung zu 86a ein. Dies bedeutet, daß die Barriere für die Cyclisierung von 84a zu 93a kleiner sein muß als von 87a zu 99a (Abb. 8 $\Delta G_I^+ < \Delta G_{II}^+$). Über die Größe dieser Differenz kann keine Aussage gemacht werden. Eine Abschätzung sollte aber durch Kraftfeldrechnungen möglich sein.

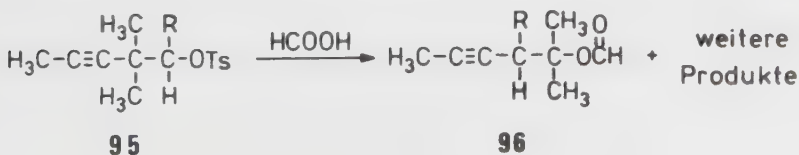
Eine mögliche Erklärung für die leichtere Cyclisierung von 84 könnte der geminale Dialkyl-Effekt sein.⁶⁵ Eine ähnliche Ursache könnte auch das unterschiedliche Cyclisierungsverhalten der Isobutenaddukte 83 und der Styroladdukte 84 haben. Die Isobutenaddukte cyclisieren wegen der höheren Substitution leichter als die Styroladdukte.

Bei der Behandlung von 84b mit Bortrichlorid erhält man nicht das acyclische Chlorid 87b als Hauptprodukt, sondern die Benzylidencyclobutane 86b (Tab. 13). Wie ist dies zu erklären? Die Ein-

führung der p-Methylgruppe wirkt sich auf die energetische Lage der acyclischen Kationen 92 und 94 kaum aus, da der Tolyrest hier nicht an das positive Zentrum gebunden ist. Die Kationen 92a und 92b bzw. 94a und 94b sollten sich deshalb in ihrer relativen Energie nicht unterscheiden (Abb. 8). Der Tolyrest kann aber das Vinylkation 93 stabilisieren, wodurch 93b sowohl gegenüber den acyclischen Kationen als auch gegenüber 93a in seiner Energie abgesenkt wird. Durch diese Absenkung könnte sich nun die Barriere zu den Vinylchloriden 86b soweit erniedrigen, daß die Ringöffnung durch Spaltung der Bindung b in 93b langsamer erfolgt als die Abfangreaktion von 93b durch das Chloridion, womit die experimentellen Befunde zu erklären wären.

Mit der Stabilisierung von 93 durch die p-Methylgruppe ist auch eine Erniedrigung der Barriere für die Cyclisierung von 92 verbunden (Abb. 8). Dadurch kann die Beobachtung erklärt werden, daß 84b bei 0°C bereits mit Zinkchlorid-Etherat umlagert, während bei 84a stärkere Lewissäuren nötig sind.

In der Literatur ist bisher über 1,2-Alkinylverschiebungen berichtet worden. So erhielten GARRY und VESSIÈRE bei der Formolyse der Tosylate 95 unter anderem die 1,2-Alkinylverschiebungsprodukte 96.⁶⁶

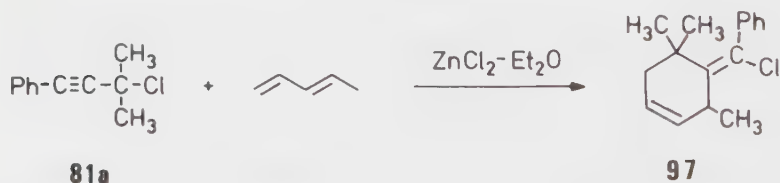


Mit der Umlagerung von 84 zu 87 wurde meines Wissens erstmals eine 1,3-Alkinylverschiebung beobachtet.

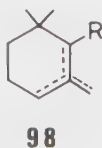


2. δ -Damascon

MAYR und KLEIN fanden in der Zinkchlorid-Etherat-katalysierten Addition von Alkinylhalogeniden an acyclische 1,3-Diene einen einfachen Zugang zu α -Chlor-ethyliden bzw. α -Chlor-benzyliden-cyclohexenen. Unter anderem erhielten sie aus 81a und 1,3-Pentadien in guter Ausbeute 97.²⁰



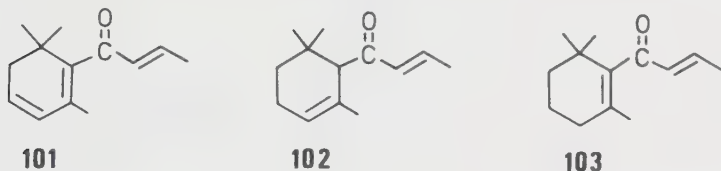
Aufgrund der charakteristischen Methyl-Substitution des Sechsrings ist eine strukturelle Verwandtschaft zu verschiedenen terpenoiden Systemen des Typs 98 gegeben.



Da Vinylchloride Vorstufen für Ketofunktionen darstellen, sollte es möglich sein, durch Austausch der Phenylgruppe gegen einen Allylrest über 99 in die Reihe der Damascone zu gelangen. Analog zur Synthese von 97 sollte versucht werden, 99 zu erhalten, um dieses dann zum δ -Damascon (100) zu hydrolysieren.



Die Damascone stellen mit ihrem rosenähnlichen Geruch wichtige Duftstoffkomponenten dar. So konnten die drei wichtigsten Vertreter, Damascenon (101), α -Damascon (102) und β -Damascon (103)

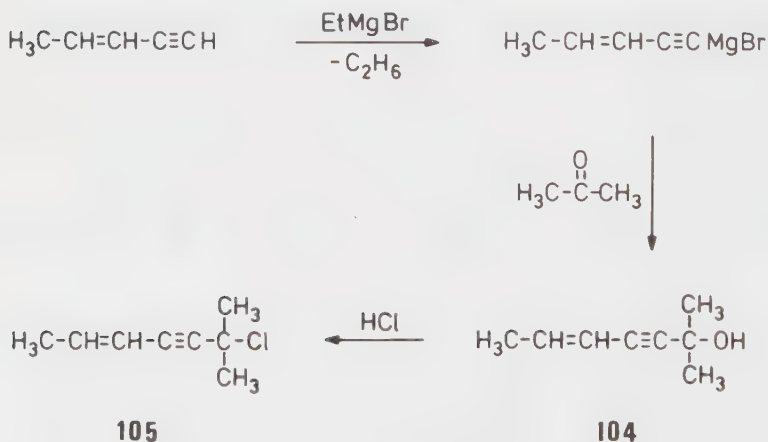


in den verschiedensten Naturprodukten nachgewiesen werden. 101 findet sich z.B. im Bulgarischen Rosenöl, in dem es 1970 entdeckt wurde.⁶⁷ Weiterhin konnte es zusammen mit 102 und 103 in Teearomen nachgewiesen werden.⁶⁸ Auch in den verschiedensten Tabaksorten wurden 101 und 103 beobachtet.⁶⁹ Eine Übersicht für weitere Vorkommen von Damasconen ist in Literatur 70 zu finden.

δ -Damascon (100) ist bisher in der Natur nicht beobachtet worden, wurde aber bereits 1973 von AYYAR, COOKSON und KAGI synthetisiert.⁷¹ Eine weitere Synthese wurde von DAUBEN, KOZIKOWSKI und ZIMMERMAN veröffentlicht.⁷² δ -Damascon besitzt ähnliche organoleptische Eigenschaften wie 102. Es zeigt einen starken, angenehmen, fruchtigen, rosenartigen Geruch.^{71,72}

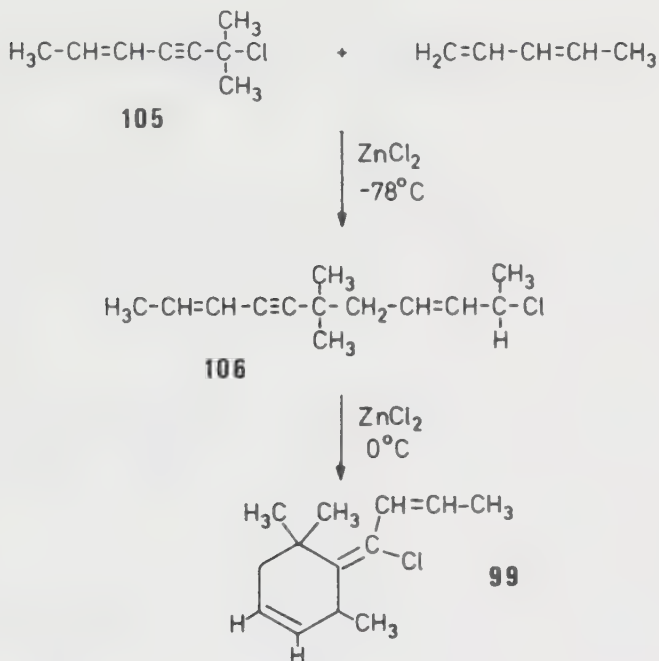
a. Reaktionsprodukte und Strukturidentifizierung

Für die Darstellung des Ausgangsalkinylchlorids wurde Pent-2-en-4-in an Aceton addiert und anschließend der Alkohol 104 mit wässriger Salzsäure in das Chlorid 105 übergeführt.



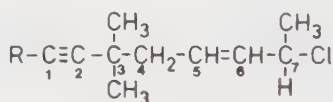
Bei -78°C konnte 105 entsprechend 81a unter Zinkchlorid-Etherat-

Katalyse an 1,3-Pentadien addiert werden. Dabei wurde 106 erhalten, dessen Cyclisierung bei 0°C zu 99 führte.

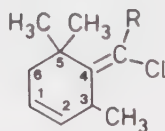


99 und 106 wurden durch Vergleich ihrer ^1H -NMR-Spektren mit den Additionsprodukten von 81a an 1,3-Pentadien identifiziert (Tab. 15). Die Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Als zusätzlicher Strukturbeweis für 106 kann die Umlagerung zu 99 angesehen werden.

Tab. 15 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 99 und 106
mit 97 und 107



R		3-CH ₃	CH ₂	H-5/H-6	H-7	7-CH ₃
Ph	<u>107</u> ^a	1.26 s	2.19 d, 6	5.36-6.10 m	4.49 quint, 7	1.57 d, 7
CH ₃ -CH=CH-	<u>106</u>	1.17/1.22 2 s	2.10/2.17 2 d, 5.6	5.20-6.18 m	4.47 quint, 6.4	1.58 d, 6.4

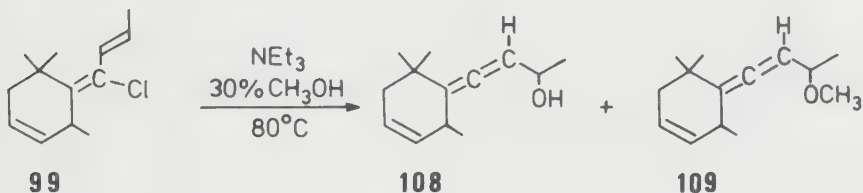


R		5-CH ₃	3-CH ₃	H-6	H-3	H-1/H-2
Ph	<u>97</u> ^a	0.61/1.07 2 s	1.33 d, 7	1.78-2.0 m	3.60 br. q, 7	5.61 mc
CH ₃ -CH=CH-	<u>99</u>	1.25/1.35 2 s	1.15 d, 7	1.60-2.40 m	3.60 br. q, 7	5.53-6.0 m

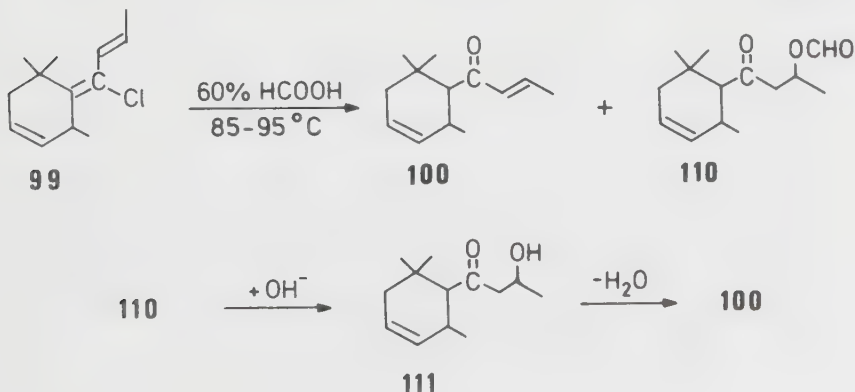
a) Lit. 20

Die ungesättigte Seitenkette von 99 absorbiert als ABX_3 -System mit $J_{AB} = 15.2$ Hz, $J_{AX} = 5.6$ Hz und $J_{BX} = 1.8$ Hz. Wegen der großen Kopplung zwischen den beiden Vinylprotonen und der gleichen chemischen Verschiebung von H-3 wie in 97 wird für 99 die (E/E)-Konfiguration angenommen.

Erhitzt man 99 in 30%igem Methanol in Gegenwart von 2 Äquivalenten Triethylamin 17 Stunden auf 80°C , lassen sich durch chromatographische Trennung 59 % 108 und 22 % 109 isolieren. 100 konnte nicht beobachtet werden.

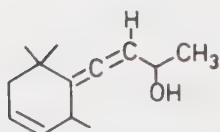


Erhitzt man dagegen 99 in 60%iger Ameisensäure, wird neben δ -Damascon (100) noch der Ester 110 isoliert, der sich durch

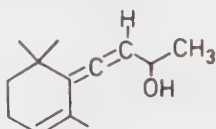


alkalische Hydrolyse in den Alkohol 111 überführen läßt. Eliminierung mit p-Toluolsulfonsäure analog zu der von AYYAR, COOKSON und KAGI angegebenen Vorschrift⁷³ führt wiederum zu 100.

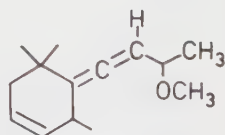
108 kann durch eine IR-Bande bei 3330 cm^{-1} als Alkohol identifiziert werden. Eine IR-Bande bei 1955 cm^{-1} gibt einen Hinweis auf eine Allengruppierung. Zwei Singulets bei $\delta 117.3$ und $\delta 195.7$ und ein Dublett bei $\delta 99.8$ im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen auf eine dreifachsubstituierte Allengruppierung schließen. Da aufgrund weiterer Absorptionen im ^{13}C -NMR-Spektrum (Dublett bei $\delta 30.7$, Singulett bei $\delta 33.0$, Triplett bei $\delta 41.2$, zwei Dubletts bei $\delta 124.8$ und $\delta 131.1$) angenommen werden kann, daß der Cyclohexenring gegenüber 99 unverändert vorliegt, wird für 108 die angegebene Struktur vorgeschlagen.



108



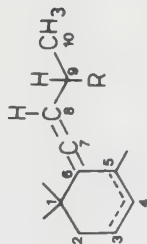
112



109

Dieser Strukturvorschlag wird durch einen Vergleich der ^1H -NMR-Daten von 108 und seinem α -Isomeren 112⁷⁴ bestätigt (Tab. 16). Die Resonanzen von H-8 bis H-10 sind in beiden Isomeren nahezu identisch. Für 109 sind diese Absorptionen nach hohem Feld verschoben. Dies kann durch den Austausch der OH-Gruppe gegen die Methoxygruppe (Singulett bei $\delta 3.27$) erklärt werden. Die übrigen Signale unterscheiden sich nur geringfügig von 108.

Tab. 16 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 108 und 109 mit 112



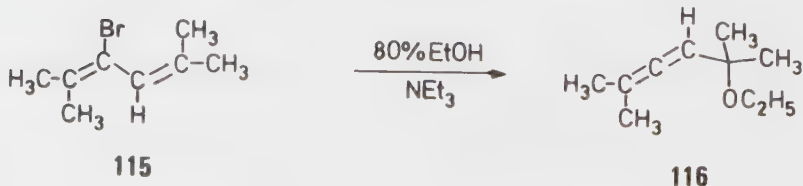
R	1-CH ₃	5-CH ₃	H-2	H-3	H-4	H-5	H-8	H-9	H-10
OH <u>112</u> ⁷⁴	1.06 s	1.71 m	1.5 t, 6	2.2 m	5.52 m	-	5.45 m	4.27 m	1.27 d, 6
OH <u>108</u>	1.07/1.13 2 s	1.07 d, 5, 2	2.00 mc	5.60 mc	5.60 mc	3.00 m	5.45 m	4.33 quint, 6, 4	1.27 d, 6, 4
OCH ₃ <u>109</u>	1.12 s	1.10 d, 6, 4	1.97 mc	5.55 mc	5.55 mc	2.88 m	5.12 m	3.72 quint, 6, 4	1.20 d, 6, 4

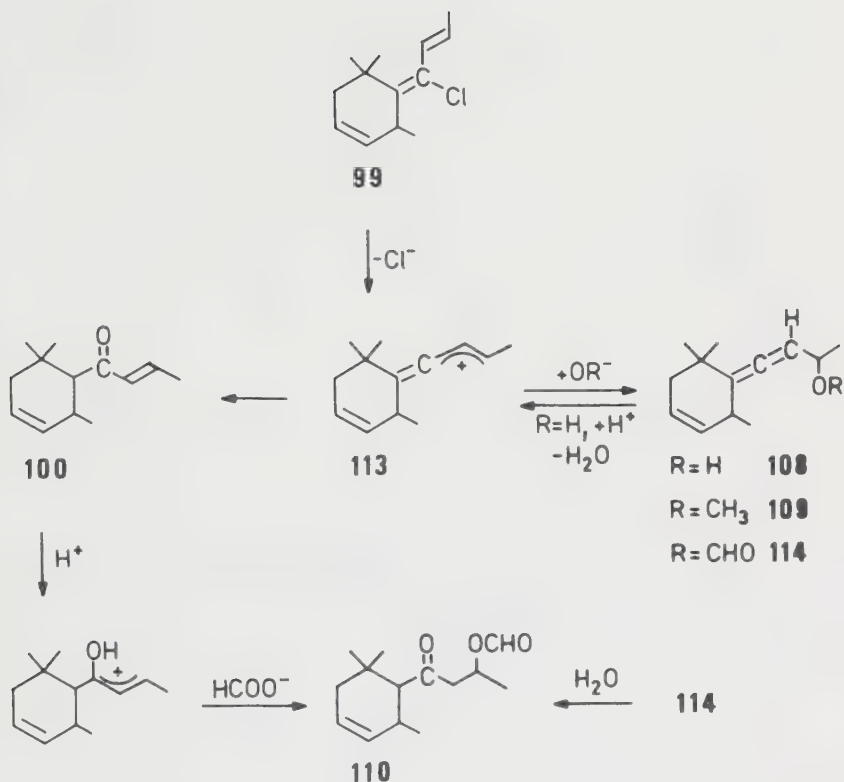
110 und 111 wurden wegen ihres oben beschriebenen Reaktionsverhaltens die angegebenen Strukturen zugeordnet. 100 konnte durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit den in der Literatur für δ -Damascon angegebenen Spektren⁷³ identifiziert werden.

b. Diskussion

Die Zinkchlorid-katalysierte Addition von 105 an 1,3-Pentadien zu 106 und dessen Cyclisierung zu 99 verläuft nach dem von MAYR und KLEIN bereits für andere Alkynylhalogenide diskutierten Mechanismus²⁰ und soll deshalb nicht weiter ausgeführt werden.

Wie sind die unterschiedlichen Hydrolyseprodukte von 99 zu erklären? Eine mögliche Deutung ist in Schema 12 gegeben. Unter alkalischen als auch sauren Bedingungen ergibt 99 zunächst das Kation 113. Der nucleophile Angriff ist am sp^2 -Terminus des Allylkations 113 rascher, so daß unter kinetisch kontrollierten Bedingungen (basisches Milieu) die Allenderivate 108 und 109 entstehen. Ähnlich erhielten GROB und SPAAR bei der Solvolyse des Vinylbromids 115 in 80 % Ethanol den α -Allenylether 116. Auch bei der Solvolyse anderer 2-Brom-1,3-butadiene stellten die α -Allenylether die Hauptprodukte dar.⁷⁵

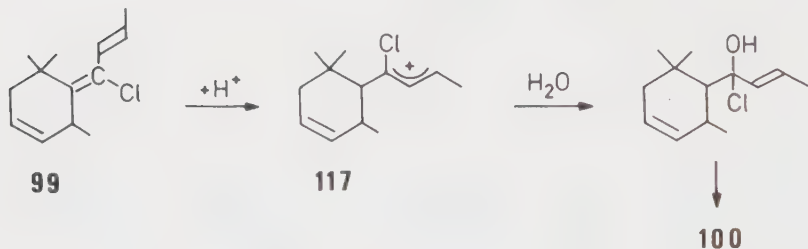




Schema 12

Führt man die Hydrolyse in Gegenwart von Säure durch, kann der zunächst gebildete Alkohol 108 durch Reionisierung zu 113 und nucleophilen Angriff am sp-Terminus des Allylkations 113 in das thermodynamisch stabilere δ -Damascon (100) umlagern.

Alternativ wäre Protonierung von 99 zum Kation 117 denkbar,
aus dem sich dann mit Wasser 100 bilden kann.



Die Entstehung des Nebenproduktes 110 ist durch Säure-kataly-
sierte Ameisensäure-Addition an δ -Damascon oder Wasseranlagerung
an 114 ($\text{R} = \text{COH}$) erklärbar (Schema 12).

G. Schlußfolgerungen und Ausblick

Hauptziel dieser Arbeit war eine Bestätigung der Voraussage, daß unter stabilen Ionenbedingungen die Bildung von 1:1-Additionsprodukten durch Addition von Carbeniumionen an Alkene nach Gleichung 3 dann möglich ist, wenn das Kation $A-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}^+$



besser stabilisiert ist als das Kation A^+ . Da unter diesen Bedingungen die Dissoziationsgeschwindigkeit der Edukte ($A-X$) bzw. Produkte ($A-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-X$) keine Rolle mehr spielt, sollte das weniger stabilisierte Carbeniumion auch das reaktivere sein - d.h. die Auswahlregeln wären genau umgekehrt wie im Gültigkeitsbereich des Prinzips der abnehmenden Kationenstabilität. Die selektive Bildung von Allylkationen - 1:1-Addukten aus den weniger stabilisierten Allenylkationen und Alkenen - bestätigt diese Annahme. Damit sollte es nun möglich sein, unter stabilen Ionenbedingungen alle diejenigen Carbeniumionen mit Alkenen zu 1:1-Produkten zu kombinieren, bei denen im Gültigkeitsbereich des Prinzips der abnehmenden Kationenstabilität Polymere erhalten werden.²⁶ Das synthetische Potential der "aliphatischen FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung" wird dadurch beträchtlich erweitert.

Durch die Synthese des Duftstoffes δ -Damascon wurde gezeigt, daß die von KLEIN und MAYR gefundenen [2+4]-Cycloadditionen²⁰

von Allenylkationen an 1,3-Diene zur Synthese terpenoider Systeme eingesetzt werden kann. Damit ist ein einfacher Zugang zu den in der Literatur wenig beschriebenen δ -Isomeren terpenoider Systeme gelungen, und es bietet sich an, weitere Terpen-Synthesen nach diesem Schema durchzuführen.

H. Experimenteller Teil

Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

IR: IR-Spektralphotometer Beckmann Acculab 1 und 3

NMR: 60 MHz ^1H -NMR: Spektrometer JEOL JNM-C-60-HL

60 MHz ^1H -NMR: Spektrometer JEOL PMX-60

100 MHz ^1H -NMR und 25 MHz ^{13}C -NMR:

Spektrometer JEOL JNM-PS-100

UV: Beckman DU-8 Spectrophotometer

MS: Massenspektrometer Varian MAT CH 4

Massenspektrometer Varian MAT 311 A

Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 mm (MERCK) verwendet. Für HPLC-Trennungen wurden Säulen, gefüllt mit LiChroprep Si60 15-25 μm bzw. LiChroprep RP18 15-25 μm (MERCK), verwendet. Fraktionen wurden nach zunehmenden Retentionszeiten numeriert.

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf internes TMS.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1. Fluorsulfonsäure-initiierte Umsetzung von Triphenylpropinol (34) mit einfachen Olefinen

a. Triphenylpropinol (34)⁷⁶ und trans-Buten

1.34 g (13.4 mmol) FSO_3H wurden in 40 ml absol. CH_2Cl_2 bei -60°C vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.90 g (6.69 mmol) 34 und 0.90 g (16.0 mmol) trans-Buten in 15 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 20 min bei -60°C wurde auf Sodalösung gegossen, die organische Phase abgetrennt, über $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ getrocknet und einrotiert. Das erhaltene Rohprodukt wurde über 10 g Kieselgel (CH_2Cl_2) filtriert. Beim Abrotieren des Lösungsmittels verblieben 2.01 g (93%) kristallines Rohprodukt. Durch Umkristallisation aus Ether konnten 1.82 g (84%) 29a als farblose Nadeln vom Schmp. $156\text{--}158^\circ\text{C}$ erhalten werden.

3-(Diphenylmethylen)-4-methyl-2-phenylcyclobut-1-en (29a)

IR (KBr): 3045, 2960, 2915, 1585, 1490, 1440, 1330, 1065, 1025, 1000, 765, 735, 705 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.87 (d, J = 6.8 Hz; 3 H, 4- CH_3), 2.10 (d, J = 1.6 Hz; 3 H, 3- CH_3), 3.58 (qq, J = 6.8 Hz, J = 1.6 Hz; 1 H, 4-H), 6.68–7.20 (m, mit Maximum bei 7.03; 10 H, Aromaten-H), 7.30 (s; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.7, 14.9 (2 q; 1- CH_3 , 4- CH_3), 45.6 (d; C-4), 124.2 (s; C-5), 126.1, 127.1, 127.2, 127.6, 129.8, 130.8 (Aromaten-C), 133.4, 141.0, 141.6 (3 s; 3 C_{ipso}), 140.5 (s; C-2), 142.0 (s; C-3), 154.9 (s; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 322$ (100%, M^+), 307 (22), 230 (19), 229 (79), 167 (68).

$C_{25}H_{22}$ (322.46)	Ber.	C 93.12	H 6.88
	Gef.	C 93.13	H 6.54

b. Triphenylpropinol (34) und Isobuten

1.31 g (13.1 mmol) FSO_3H wurden bei $-60^\circ C$ in 50 ml absol. CH_2Cl_2 vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 45 min eine Lösung von 3.09 g (10.9 mmol) 34 und 0.84 g (15.0 mmol) Isobuten in 20 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 30 min bei $-60^\circ C$ wurde mit Sodalösung aufgearbeitet, die organische Phase abgetrennt, über $MgSO_4/Na_2CO_3$ getrocknet und einrotiert. Das erhaltene grüne Harz wurde in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über Kieselgel (10 g) filtriert. Nach dem Einrotieren blieben 3.68 g rötliches Harz. Durch Kristallisation aus Petrolether (Sdp. $35-50^\circ C$)/ Et_2O konnten 2.19 g (63 %) 29b als farblose Nadeln vom Schmp. $113-115^\circ C$ erhalten werden.

3-(Diphenylmethylen)-4,4-dimethyl-2-phenylcyclobut-1-en (29b)

IR (KBr): 3040, 2960, 2910, 2850, 1640, 1585, 1475, 1430, 1345, 1155, 1060, 1015, 810, 750, 695 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.20$ (s; 6 H, 4- CH_3), 6.83 (s; 1 H, 1-H), 6.70-7.23 (m; 10 H, Aromaten-H), 7.30 (s; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 25.6$ (q; 2 CH_3), 49.1 (s; C-4), 126.3 (s; C-5), 126.6, 126.7, 126.8, 127.2, 127.8, 129.9, 130.4 (Aromaten-C), 133.7, 140.8, 141.8 (3 s; 3 C_{ipso}), 145.9 (2 s; C-2, C-3), 146.7 (d; C-1).

MS (70 eV): m/e = 322 (14%, M^+), 307 (4), 229 (17), 168 (12), 167 (100).

$C_{25}H_{22}$ (322.46)	Ber.	C 93.12	H 6.88
	Gef.	C 93.12	H 6.88

c. Triphenylpropinol (34) und Trimethylethylen

α . Umsetzung unter FSO_3H -Unterschuß

186 mg (1.86 mmol) FSO_3H wurden in 40 ml absol. CH_2Cl_2 bei $-60^\circ C$ vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 18 min eine Lösung von 2.116 g (7.44 mmol) 34 und 1.075 g (14.9 mmol) Trimethylethylen in 20 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 20 min wurde wie üblich mit Sodalösung aufgearbeitet. Es konnten 2.505 g Rohprodukt erhalten werden. Durch Kristallisation aus Pentan wurden 1.72 g (69%) 29c als farblose Nadeln vom Schmp. $103-105^\circ C$ isoliert.

3-(Diphenylmethylen)-1,4,4-trimethyl-2-phenylcyclobut-1-en (29c)

IR (KBr): 3080, 3050, 2950, 2920, 1585, 1490, 1460, 1440, 1355, 1075, 1030, 910, 775, 765, 735, 700 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.13 (s; 6 H, 4- CH_3), 1.95 (s; 3 H, 1- CH_3), 6.93 (br.s; 10 H, Aromaten-H), 7.30 (s; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 9.4 (q; 3- CH_3), 23.4 (q; 4- CH_3), 50.2 (s; C-4), 124.5 (s; C-5), 125.8, 126.1, 126.3, 127.0, 127.2, 127.6, 127.7, 130.2 (Aromaten-C), 133.6, 140.9, 142.3 (3 s; 3 C_{ipso}), 138.8 (s; C-2), 146.3 (s; C-3), 157.2 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 336 (47%, M^+), 321 (9), 267 (12), 243 (29), 168 (29), 167 (100).

$C_{26}H_{24}$ (336.48)	Ber.	C 92.81	H 7.19
	Gef.	C 92.90	H 7.39

β. Umsetzung unter FSO_3H -Überschuß

1.21 g (12.1 mmol) FSO_3H wurden bei $-60^{\circ}C$ in 40 ml absol. CH_2Cl_2 vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.73 g (6.08 mmol) 34 und 875 mg (12.5 mmol) Trimethylethylen in 15 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 15 min wurde wie üblich mit Soda-lösung aufgearbeitet. Aus dem Rohprodukt konnten durch Kristallisation aus Pentan 1.47 g (72%) 33c als farblose Nadeln vom Schmp. $95-97^{\circ}C$ erhalten werden.

1,1-Dimethyl-3-phenyl-2-(1'-phenyl-prop-1'-en-1'-yl)inden (33c)

IR (KBr): 3080, 3055, 3025, 2985, 2925, 2865, 1595, 1490, 1465, 1440, 1350, 1075, 1025, 785, 775, 755, 705, 695 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.11 (s; 6 H, 1- CH_3), 1.68 (d, J = 6.8 Hz; 3 H, 3'-H), 5.62 (q, J = 6.8 Hz; 1 H, 2'-H), 7.13-7.70 (m, mit Maximum bei 7.27; 14 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 15.1 (q; C-3'), 25.5 (q; C($\underline{CH_3}$)₂), 51.0 (s; C-1), 120.5 (d; C-4), 121.1 (d; C-7), 125.1, 126.3, 126.6, 126.8, 127.7, 128.0, 129.0, 129.2, 129.4 (Aromaten-C), 135.8 (s; C-1'), 136.0 (s; C-3), 137.7, 139.2 (2 s; 2 C_{ipso}), 142.8 (s; C-9), 153.4 (s; C-2), 155.0 (s; C-8).

MS (70 eV): m/e = 336 (100%, M^+), 322 (14), 321 (51), 306 (6), 291 (9), 219 (17).

$C_{26}H_{24}$ (336.48)	Ber.	C 92.81	H 7.19
	Gef.	C 92.89	H 7.31

d. Triphenylpropinol (34) und Cyclohexen

1.07 g (10.7 mmol) FSO_3H wurden bei -60°C in 40 ml absol. CH_2Cl_2 vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 20 min eine Lösung von 1.52 g (5.36 mmol) 34 und 880 mg (10.7 mmol) Cyclohexen in 10 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 15 min bei -60°C wurde mit Sodalösung aufgearbeitet, das Rohprodukt über 10 g Kieselgel filtriert (CH_2Cl_2) und einrotiert. Der Rückstand wurde mit heißem Petrolether extrahiert, nochmals über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 960 mg eines gelben Öls, aus dem durch Kristallisation aus Aceton 760 mg (41%) 29d als farblose Prismen vom Schmp. $107\text{--}109^\circ\text{C}$ erhalten werden konnten.

7-(Diphenylmethylen)-8-phenylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)en (29d)

IR (KBr): 3040, 3010, 2920, 2875, 2840, 1655, 1585, 1480, 1430, 1315, 1065, 1020, 910, 770, 750, 730, 710, 685, 635 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0\text{--}3.4$ (m; 9 H), 6.7–7.7 (m, mit Maxima bei 7.03 und 7.27; 15 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.7, 26.2, 27.1$ (3 t; C-2, C-3, C-4), 32.0 (t; C-5), 47.4 (d; C-6), 124.9 (s; CPh_2), 126.0, 127.2, 127.6, 129.5, 130.7 (Aromaten-C), 133.7, 140.3 (2 s; 2 C_{ipso}), 137.0 (s; C-8), 142.0 (s; C-7), 157.3 (s; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 348$ (100%, M^+), 291 (18), 271 (15), 267 (21), 259 (16).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}$ (348.49)	Ber.	C 93.06	H 6.94
	Gef.	C 92.82	H 6.94

e. Triphenylpropinol (34) und 1-Methylcyclohexen

885 mg (8.84 mmol) FSO_3H wurden in 40 ml absol. CH_2Cl_2 bei -60°C vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 2.10 g (7.39 mmol) 34 und 850 mg (8.83 mmol) Methylcyclohexen in 15 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 20 min bei -60°C wurde mit Sodalösung aufgearbeitet. Die organische Phase wurde über 10 g Kieselgel filtriert (Elutionsmittel: CH_2Cl_2) und einrotiert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mit Petrolether (Sdp. $35-50^\circ\text{C}$) aufgenommen und nochmals über 10 g Kieselgel (Elutionsmittel: Petrolether) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten durch Kristallisation aus Aceton 1.10 g (41 %) 29e als farblose Prismen vom Schmp. $138-140^\circ\text{C}$ erhalten werden.

7-(Diphenylmethylen)-6-methyl-8-phenylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)en (29e)

IR (KBr): 3060, 3030, 2910, 2840, 1660, 1585, 1485, 1435, 1420, 1320, 1185, 1070, 945, 935, 905, 870, 860, 830, 700, 685 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.92 (s; 3 H, CH_3), 1.07-2.93 (m; 8 H, Sechsring-Protonen), 6.40-7.07 (m, mit Maximum bei 6.90; 10 H, Aromaten-H), 7.17 (s; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.8 (q; CH_3), 22.4, 23.8, 26.8 (3 t; C-2, C-3, C-4), 39.6 (t; C-5), 48.1 (s; C-6), 125.3 (s; CPh_2), 125.9, 126.0, 126.3, 127.1, 127.5, 130.0, 130.6 (Aromaten-C), 133.6, 141.0, 142.4 (3 s; 3 C_{ipso}), 135.9 (s; C-8), 147.5 (s; C-7), 160.3 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 362 (33%, M^+), 271 (6), 269 (10), 267 (9), 168 (12), 167 (100), 165 (9), 91 (14).

$C_{28}H_{26}$ (362.52)	Ber.	C 92.77	H 7.23
	Gef.	C 92.68	H 7.20

f. Triphenylpropinol (34) und α -Methylstyrol

945 mg (9.94 mmol) FSO_3H wurden in 30 ml absol. CH_2Cl_2 bei $-35^\circ C$ vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 14 min eine Lösung von 1.34 g (4.72 mmol) 34 und 0.60 g (5.07 mmol) α -Methylstyrol in 15 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach weiteren 15 min bei $-35^\circ C$ wurde mit Sodalösung aufgearbeitet. Durch Kristallisation aus Petrolether (Sdp. $35-50^\circ C$)/Ether erhielt man 1.42 g (78%) 33f als farblose Prismen vom Schmp. $128-130^\circ C$.

1-Methyl-1,3-diphenyl-2-(1'-phenylethen-1'-yl)-inden (33f)

IR (KBr): 3070, 3060, 3010, 2960, 2910, 2860, 1600, 1490, 1465, 1450, 1440, 1345, 1025, 1020, 950, 910, 900, 780, 760, 745, 730, 705, 690 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.77 (s; 3 H, CH_3), 4.73, 5.37 (2 d, 3 = 1.4 Hz; Vinyl-H), 7.03-7.70 (m, mit Maxima bei 7.10 und 7.22; 19 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 21.8 (q; CH_3), 58.7 (s; C-1), 118.2 (t; $=CH_2$), 120.8 (d; C-4), 122.9 (d; C-7), 126.2, 126.6, 126.7, 127.1, 127.5, 127.8, 128.1, 129.0 (Aromaten-C), 135.1 (s; C-3), 140.4, 141.0, 142.6 (3 s; 3 C_{ipso}), 143.2 (s; C-1'), 143.6 (s; C-9), 151.5 (s; C-2), 154.6 (s; C-8).

MS (70 eV): m/e = 384 (100%, M^+), 369 (23), 293 (22), 291 (27), 281 (15).

$C_{30}H_{24}$ (384.52)	Ber.	C 93.71	H 6.29
	Gef.	C 93.74	H 6.69

Synthese von 1-Methyl-1,3-diphenylinden (44)

α. 2,4,4-Triphenyl-3-buten-2-ol (43)

Aus 370 mg (53.7 mmol) Lithium und 3.74 g (26.4 mmol) Methyl-iodid wurde eine Lösung von Methyllithium in 45 ml Ether be-reitet. Dazu wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 5.0 g (17.6 mmol) Triphenylpropenon (42)⁷⁷ in 50 ml Ether getropft. Nach 12 h bei Raumtemperatur wurde mit 20 ml Wasser hydroly-siert. Es konnten 5.23 g (99%) ¹H-NMR-spektroskopisch reines 43 als Öl erhalten werden, das ohne weitere Reinigung für die Cyclisierung eingesetzt wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63 (s; 3 H, 1-H), 2.07 (s; 1 H, OH), 6.62 (s; 1 H, 3-H), 6.69-7.57 (m; 15 H, Aromaten-H).

β. 1-Methyl-1,3-diphenylinden (44)

5.23 g 43 wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 0.5 ml konz. H₂SO₄ versetzt. Nach 45 min bei 0°C wurde mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Das Rohspektrum zeigte, daß 43 zum Großteil zum 1,1,3-Triphenylbutadien eliminiert und nicht zu 44 cyclisiert hatte. Deshalb wurden bei -30°C 3.5 g dieses Gemisches aus Inden und Butadien, gelöst in 20 ml CH₂Cl₂, zu 1.7 g FSO₃H in 40 ml CH₂Cl₂ getropft und innerhalb von 45 min auf -20°C aufgewärmt. Nach der Aufarbeitung mit Sodalösung wurde das Rohprodukt über 10 g Kieselgel filtriert (Elutions-mittel: Petrolether). Durch Kristallisation aus Ethanol konn-ten 2.06 g (59%) 44 als farblose Prismen vom Schmp. 55-57°C erhalten werden.

IR (KBr): 3060, 3025, 2965, 2925, 2865, 1595, 1495, 1460, 1445, 1025, 780, 765, 750, 695 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.77 (s; 3 H, CH_3), 6.57 (s; 1 H, 2-H), 7.0-7.87 (m; 14 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 22.8 (q; CH_3), 55.5 (s; C-1), 120.8 (d; C-4), 123.1 (d; C-7), 126.0, 126.4, 126.5, 127.6, 128.3, 128.4 (Aromaten-C), 135.4 (s; C-3), 141.7, 141.9 (2 s; 2 C_{ipso}), 142.7 (s; C-9), 143.3 (d; C-2), 154.2 (s; C-8).

MS (70 eV): m/e = 282 (100%, M^+), 287 (45), 265 (12).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (282.39)	Ber.	C 93.58	H 6.42
	Gef.	C 93.74	H 6.33

g. Triphenylpropinol (34) und Tetramethylethylen

948 mg (9.47 mmol) FSO_3H wurden in 40 ml absol. CH_2Cl_2 bei -60°C vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 20 min eine Lösung von 2.45 g (8.62 mmol) 34 und 897 mg (10.6 mmol) Tetramethylethylen in 18 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Es wurde noch 15 min bei -60°C nachgerührt und dann wie üblich mit Sodalösung aufgearbeitet. Aus den 2.91 g Rohprodukt konnten durch Kristallisation aus Pentan 2.60 g (86%) 33g als farblose Prismen vom Schmp. $106-108^\circ\text{C}$ erhalten werden.

1,1-Dimethyl-2-(2'-methyl-1'-phenyl-prop-1'-en-1'-yl)-3-phenyl-inden (33g)

IR (KBr): 3050, 3010, 2950, 2915, 2850, 1595, 1490, 1465, 1440, 1375, 1070, 1020, 940, 790, 775, 750, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , 25°C): δ = 0.72, 1.30 (2 br.s; 6 H, 1- CH_3), 1.39, 1.67 (2 s; 6 H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 7.10-7.90 (m; 14 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.8, 23.5, 24.3, 26.6 (4 q; 4 CH_3), 51.7 (s; C-1), 120.5 (d; C-4), 121.1 (d; C-7), 125.0, 126.3, 126.9, 127.7, 128.1, 128.3, 130.2 (Aromaten-C), 130.0 (s; C-1'), 133.9 (s; C-2'), 136.2 (s; C-3), 137.9, 141.4 (2 s, 2 C_{ipso}), 142.2 (s; C-9), 152.7 (s; C-2), 154.0 (s; C-8).

MS (70 eV): m/e = 350 (100%, M^+), 336 (15), 335 (50), 305 (10), 131 (50).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}$ (350.51)	Ber.	C 92.52	H 7.48
	Gef.	C 92.35	H 7.24

Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Messung von 33g

33g wurde in d_8 -Toluol gelöst und bei verschiedenen Temperaturen das 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum registriert. Der Koaleszenzpunkt der an C-1 befindlichen Methylgruppen liegt bei 85°C ($T_c = 358.15\text{ K}$). Mit $\Delta\nu = 30.3\text{ Hz}$ läßt sich über $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger = 4.57 T_c (9.97 + \log T_c / \Delta\nu)^{78} \Delta G_{\text{rot}}^\ddagger$ zu 18.1 kcal/mol bestimmen.

h. Triphenylpropinol (34) und Cyclopenten

α . Umsetzung bei -50°C

1.68 g (16.8 mmol) FSO_3H wurden bei -50°C in 50 ml absol. CH_2Cl_2 vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 2.40 g (8.44 mmol) 34 und 1.14 g (16.7 mmol) Cyclopenten in 12 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Danach wurde noch 30 min bei -50°C gerührt und dann mit vorgekühlter Sodalösung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde mit Petrolether aufgenommen und zur Reinigung über 10 g

Kieselgel filtriert (Elutionsmittel: 500 ml Petrolether).

Kristallisation aus Petrolether (Sdp. 35-50°C) lieferte 2.18 g (73%) 35 als farblose Prismen vom Schmp. 79-81°C.

7-(Diphenylmethylen)-6-phenylbicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (35)

IR (KBr): 3570, 3070, 3050, 3010, 2930, 2840, 1595, 1485, 1435, 1345, 1265, 1165, 1065, 1030, 995, 980, 935, 780, 755, 745, 715, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.24-2.40 (m; 7 H, 2-H, 3-H, 4-H, OH), 2.85, 3.76 (2 br. t, J = 6.6 Hz; 1-H, 5-H), 7.03-7.52 (m; 15 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.7, 27.0, 30.6 (3 t; C-2, C-3, C-4), 44.6, 51.1 (2 d; C-1, C-5), 78.1 (s; C-6), 124.7, 126.4, 126.9, 128.0, 128.3, 129.6 (Aromaten-C), 137.4, 139.3, 139.7 (3 s; 3 C_{ipso}), 147.3, 148.2 (2 s; C-7, C-8).

MS (70 eV): m/e = 352 (100%, M⁺), 247 (14), 167 (39).

C ₂₆ H ₂₄ O (352.48)	Ber.	C 88.60	H 6.86
	Gef.	C 88.90	H 7.12

Hydrierung von 7-(Diphenylmethylen)-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (41)²³ zu 35

100 mg (0.28 mmol) 41 wurden in 10 ml Essigester gelöst und mit Palladium/Aktivkohle als Katalysator partiell hydriert. Ausbeute 100 mg (100%) spektroskopisch reines 35.

β. Umsetzung bei 0°C

1.31 g (13.1 mmol) FS₀₃H wurden bei -30°C in 40 ml absol. CH₂Cl₂

vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 12 min eine Lösung von 1.87 g (6.54 mmol) 34 und 0.58 g (8.55 mmol) Cyclopenten in 13 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Es wurde noch 10 min bei -30°C nachgerührt, dann das Kältebad entfernt und durch ein Eisbad ersetzt. Nach 45 min bei 0°C wurde mit Sodalösung aufgearbeitet. Die organische Phase wurde über 10 g Kieselgel filtriert (CH_2Cl_2) und einrotiert. Es blieben 2.0 g Rohprodukt, aus dem durch Kristallisation mit Aceton 1.59 g (73%) 33h als farblose Nadeln vom Schmp. $108-111^\circ\text{C}$ erhalten werden konnten.

9,10-Diphenyl-4b,5,6,7-tetrahydrobenz[α]azulen (33h)

IR (KBr): 3030, 3010, 2910, 2835, 1590, 1485, 1455, 1440, 1375, 1295, 1145, 1070, 1030, 935, 770, 750, 745, 705, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 6, S. 33

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 29.0, 30.1 (2 t; C-6, C-7), 36.5 (t; C-5), 52.0 (d; C-4b), 120.2 (d; C-1), 122.5 (d; C-4), 125.2, 125.9, 126.4, 126.7, 127.1, 127.4, 129.1 (Aromaten-C), 132.6 (d; C-8), 135.4 (s; C-10), 141.2, 141.5 (2 s; 2 C_{ipso}), 142.4 (s; C-9), 144.0 (s; C-10a), 147.0 (s; C-9a), 148.9 (s; C-4a).

MS (70 eV): m/e = 334 (100%, M^+), 306 (6), 204 (10).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ (334.46) Ber. C 93.37 H 6.63

 Gef. C 93.47 H 6.49

Bromierung von 33h mit NBS

614 mg (1.83 mmol) 33h wurden mit 330 mg (1.85 mmol) NBS und einer Spatelspitze Azobisisobutyronitril in 12 ml CCl_4 30 min auf 70°C erhitzt. Es wurde vom Succinimid abfiltriert und das

Lösungsmittel abrotiert. Durch Kristallisation aus Aceton konnten 705 mg (93%) 46 als gelbe Prismen vom Schmp. 130°C (Zersetzung) erhalten werden.

8-Brom-9,10-diphenyl-4b,5,6,7-tetrahydrobenz[α]azulen (46)

IR (KBr): 3050, 3020, 2960, 2920, 2845, 1635, 1615, 1485, 1470, 1440, 1325, 1085, 1070, 1025, 770, 760, 750, 735, 710, 690 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10-2.33 (m; 3 H), 2.43-3.27 (m; 3 H), 3.72 (dd, J = 10.5 Hz, J = 5.6 Hz), 6.83-7.67 (m; 14 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.3 (t; C-6), 36.0 (t; C-5), 43.4 (t; C-7), 51.7 (d; C-4b), 120.3 (d; C-1), 122.4 (d; C-4), 125.6 (s; C-8), 126.1, 126.5, 127.1, 127.7, 129.0, 129.1 (Aromaten-C), 135.1 (s; C-10), 139.3 (s; C-9), 142.7, 143.7 (2 s; 2 C_{ipso}), 144.0 (s; C-10a), 146.5 (s; C-9a), 148.3 (s; C-4a).

MS (70 eV): m/e = 414, 412 (99%, 100%, M⁺), 334 (33), 333 (81), 215 (35), 176 (48), 151 (52).

C ₂₆ H ₂₁ Br (413.37)	Ber.	C 75.55	H 5.12
	Gef.	C 75.49	H 5.10

Oxidation von 33h mit DDQ

100 mg (0.30 mmol) 33h wurden mit 160 mg (0.70 mmol) DDQ in 12 ml absol. Benzol 15 h unter Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung wurde vom Hydrochinon abfiltriert und einrotiert. Der Rückstand wurde mit Petrolether (Sdp. 35-50°C)/CH₂Cl₂ = 2:1 aufgenommen und über 20 g Kieselgel getrennt. Die blaue Front wurde aufgefangen und einrotiert. Durch Kristallisation aus Aceton konnten 10 mg (10.1%) 47 als blaue Nadeln vom Schmp. 213-215°C erhalten werden.

9,10-Diphenylbenz[α]azulen (47)

IR (KBr): 3045, 1595, 1570, 1435, 1410, 770, 720, 690 cm^{-1} .

^1H -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 6.74-7.19 (m, mit Maximum bei 6.99; 13 H, Aromaten-H, 6-H, 7-H, 8-H), 7.44-7.68 (m; 3 H, 1-H, 2-H, 3-H), 8.35-8.53 (m; 2 H, 4-H, 5-H).

UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 272 (4.43), 310 (4.69), 374 (3.66), 395 (3.72), 418 nm (3.57).

MS (70 eV): m/e = 330 (100%, M^+), 253 (9), 252 (12).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ (330.43)	Ber.	C 94.51	H 5.49
	Gef.	C 93.09	H 4.86

i. Triphenylpropinol (34) und Ethoxyisobuten

226 mg (2.26 mmol) FSO_3H wurden bei -60°C in 40 ml absol. CH_2Cl_2 vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 10 min eine Lösung von 2.57 g (9.04 mmol) 34 und 1.19 g (11.9 mmol) Ethoxyisobuten in 12 ml absol. CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 20 min bei -60°C wurde mit Soda-lösung aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohprodukt wurde zur Entfernung von Polymeren über 10 g Kieselgel (Elutionsmittel: CH_2Cl_2) filtriert und dann mittels HPLC getrennt (Kieselgel, CH_2Cl_2 , 14 ml/min).

Fraktion 1: 1.45 g Produktgemisch aus 49 und nicht näher identifizierten Produkten. Durch Kristallisation aus Petrolether (Sdp. $35-50^\circ\text{C}$) konnten 680 mg (22%) 49 als farblose Prismen vom Schmp. $78-80^\circ\text{C}$ erhalten werden.

2,2-Dimethyl-3,5,5-triphenylpenta-3,4-dien-1-al (49)

IR (KBr): 3080, 3050, 3010, 2980, 2960, 2920, 2860, 2790, 2690,

1925, 1720, 1590, 1485, 1465, 1440, 1385, 1355, 1065, 1025, 1000, 890, 760, 755, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.37 (s; 6 H, 2 CH_3), 7.17-7.63 (m, mit Maxima bei 7.30 und 7.40; 15 H, Aromaten-H), 9.72 (s; 1 H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.0 (q; 2 CH_3), 50.6 (d; C-2, die schwache Aufspaltung im "off resonance"-Spektrum stammt von der relativ großen C-C-H-Kopplung zum Aldehydproton), 112.1, 112.5 (2 s; C-3, C-5), 127.9, 128.1, 128.5 (Aromaten-C), 135.0 (s; C_{ipso} an C-3), 136.2 (s; 2 C_{ipso} an C-5), 202.8 (d; C-1), 206.5 (s; C-4).

MS (70 eV): m/e 338 (100%, M^+), 329 (33), 328 (86), 295 (57), 280 (19), 267 (19), 265 (20), 261 (32), 165 (27).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}$ (338.46)	Ber.	C 88.72	H 6.55
	Gef.	C 88.61	H 6.45

Fraktion 2: 190 mg nicht identifiziertes Produktgemisch.

Fraktion 3: 1.47 g (47%) 50 als gelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

2-(Diphenylmethylen)-4-methyl-3-phenylpent-3-en-1-al (50)

IR (Film, CCl_4): 3050, 3020, 2960, 2920, 2900, 2840, 2720, 1665, 1485, 1440, 1380, 1325, 1205, 1075, 1030, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.70, 1.75 (2 s; 6 H, 2 CH_3), 6.70-7.70 (m; 15 H, Aromaten-H), 9.68 (s; 1 H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.5, 23.4 (2 q; 2 CH_3), 125.7, 127.3, 127.7, 128.0, 128.7, 129.0, 129.3, 131.2 (Aromaten-C), 130.7 (s; C-3), 135.3 (s; C-4), 138.8, 141.0, 141.7 (3 s; 3 C_{ipso}),

142.0 (d; C-2, die schwache Aufspaltung im "off resonance"-Spektrum stammt von der relativ großen C-C-H-Kopplung zum Aldehydproton), 160.2 (s; C-6), 193.1 (d; C-1).

MS (70 eV): m/e = 338 (100%, M⁺), 323 (25), 269 (19), 267 (69), 182 (36), 167 (15), 105 (61).

C ₂₅ H ₂₂ O (338.46)	Ber.	C 88.72	H 6.55
	Gef.	C 85.76	H 6.25

j. Umlagerungsreaktionen

α. Umlagerung von 29c zu 33c

0.50 g (1.52 mmol) 29c, gelöst in 10 ml absol. CH₂Cl₂, wurden innerhalb von 23 min zu 180 mg (1.79 mmol) FSO₃H in 15 ml absol. CH₂Cl₂ bei -60°C getropft. Nach weiteren 25 min wurde mit 10%-iger Sodalösung aufgearbeitet. Ausbeute: 0.5 g (100%).
Nach ¹H-NMR-Spektrum lag ein 1:3-Gemisch aus 29c und 33c vor.

β. Umlagerung von 35 zu 33h

Zu 235 mg (2.34 mmol) FSO₃H in 20 ml absol. CH₂Cl₂ wurde bei -60°C innerhalb von 5 min eine Lösung von 400 mg (1.13 mmol) 35 in 5 ml absol. CH₂Cl₂ getropft. Nach 10 min bei -60°C wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung in ein Eisbad gestellt. Es wurde noch 30 min bei 0°C nachgerührt und wie üblich mit Sodalösung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde über wenig Kieselgel filtriert (Elutionsmittel: CH₂Cl₂). Bei der Kristallisation aus Aceton konnten 308 mg (81.5%) 33h erhalten werden.

k. NMR-Untersuchungen von 35 und 33h unter stabilen

Ionenbedingungen

α. Umsetzung von 35 mit FSO_3H

Zu 380 mg (3.79 mmol) FSO_3H in 1 ml CDCl_3 wurde bei -50°C unter heftigem Rühren eine Lösung von 400 mg (1.13 mmol) 35 in 2.5 ml CDCl_3 getropft. Bei -50°C konnten folgende Spektren registriert werden (24h):

^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{FSO}_3\text{H}$, TMS extern): $\delta = 1.7\text{--}3.33$ (m; 6 H, 2-H, 3-H, 4-H), 4.68 (br.s; 2 H, 1-H, 5-H), 7.50-8.75 (m, mit Maxima bei 7.83 und 8.28; 15 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{FSO}_3\text{H}$): $\delta = 24.8, 28.5, 32.3$ (3 t; C-2, C-3, C-4), 48.1, 53.9 (2 d; C-1, C-5), 129.6, 129.8, 130.2, 131.1, 133.8, 135.0, 135.3, 136.1, 137.1, 137.8, 138.8, 140.3 (Aromaten-C, 3 C_{ipso}), 147.7 (s; C-7), 183.3 (s; C-6), 208.6 (s; C-8).

β. Umsetzung von 33h mit FSO_3H

400 mg (1.20 mmol) 33h, gelöst in 1.7 ml CDCl_3 , wurden bei -50°C unter heftigem Rühren zu 136 mg (4.36 mmol) FSO_3H in 0.8 ml CDCl_3 getropft. Von der erhaltenen Lösung wurden folgende Spektren registriert (55):

^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{FSO}_3\text{H}$, TMS extern): $\delta = 1.60\text{--}3.60$ (m; 6 H, 5-H, 6-H, 7-H), 3.68-4.48 (m; 2 H, 8-H), 4.95 (d, $J = 10.5$ Hz; 1 H, 4b-H), 7.93 (mc; 10 H, Aromaten-H), 8.25-8.95 (m; 4 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{FSO}_3\text{H}$): $\delta = 24.4, 28.9, 32.9$ (3 t, C-5, C-6, C-7), 44.6 (t; C-8), 51.5 (d; C-4b), 125.7, 128.7, 129.1, 130.7, 131.5, 132.2, 135.9, 141.9 (Aromaten-C), 133.2, 139.0 (2 s;

2 C_{ipso}), 143.1 (s; C-10a), 153.7 (s; C-9a), 161.9 (s; C-4a), 191.8 (s; C-9), 202.4 (s; C-10).

1. Kinetische Messung der Umlagerung 24h zu 55

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde 35 mit einem Überschuß an FSO_3H in CDCl_3 gelöst und zunächst bei -50°C ^1H -NMR-spektroskopisch geprüft, ob selektiv das Kation 24h entstanden war. War dies der Fall, wurde aufgewärmt und bei einer konstant gehaltenen Temperatur die Umlagerung verfolgt. Die Umlagerungstemperatur wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Frequenzdifferenz zwischen OH- und Methylresonanz in Methanol ermittelt.⁷⁹ Das Verhältnis von 24h zu 55 bei verschiedenen Zeiten wurde über das Integrationsverhältnis zweier sich nicht überlagernder Signale bestimmt. Die erhaltenen Meßergebnisse wurden nach einer Reaktion 1. Ordnung ausgewertet. Die Steigung der Geraden (k_1) wurde durch lineare Regression ermittelt.

α. 35:FSO₃H = 1:3

118 mg (1.18 mmol) FSO_3H wurden in 0.2 ml CDCl_3 bei -50°C vorgelegt. Dazu wurden unter heftigem Rühren 138 mg (0.39 mmol) 35 in 0.4 ml CDCl_3 zugetropft.

Umlagerungstemperatur $T = 260.3 \text{ K}$, $k_1 = 1.61 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (siehe Abb. 3, S. 51), $\Delta G^\ddagger = 19.7 \text{ kcal/mol}$.

β. 35:FSO₃H = 1:5

Zu 200 mg (1.99 mmol) FSO_3H in 0.2 ml CDCl_3 wurde bei -50°C unter heftigem Rühren eine Lösung von 135 mg (0.38 mmol) 35

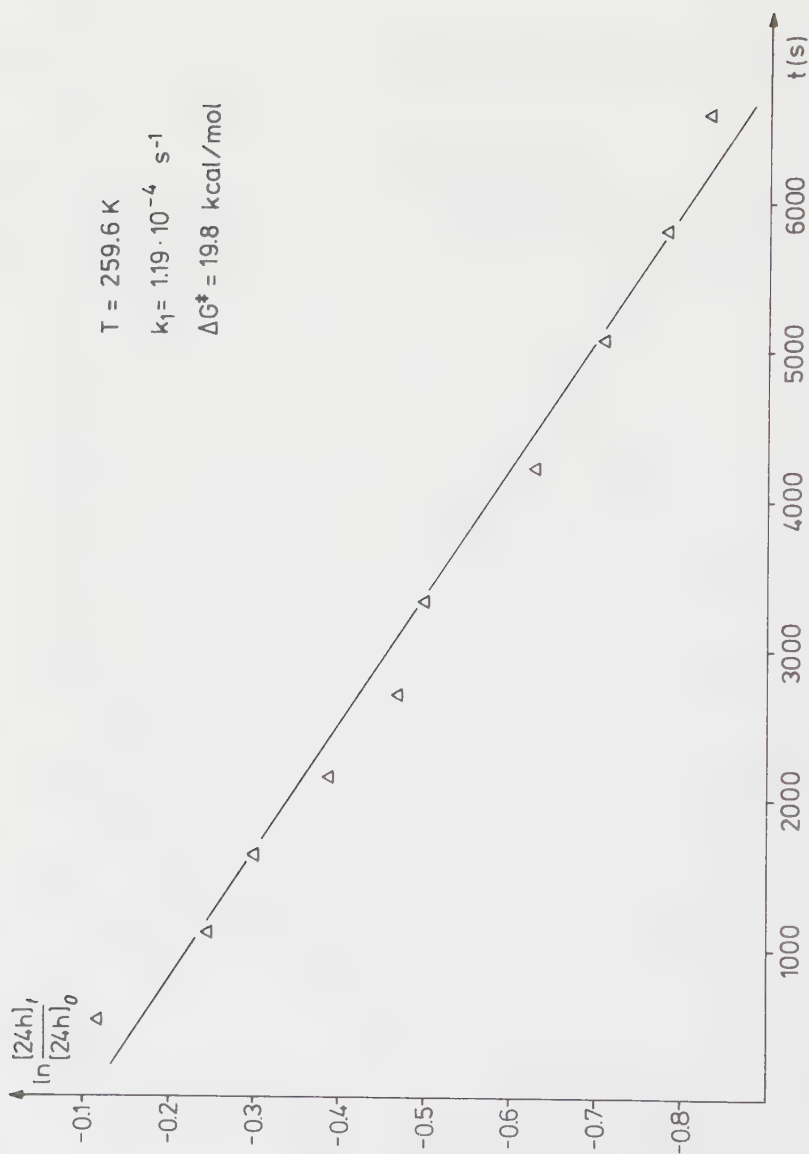


Abb. 9 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Umlagerung von 55 zu 55 (35:FSO₃H = 1:5)

in 0.4 ml CDCl_3 getropft.

Umlagerungstemperatur $T = 259.6 \text{ K}$, $k_1 = 1.19 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (siehe Abb. 9, S. 122), $\Delta G^\ddagger = 19.8 \text{ kcal/mol}$.

2. Umsetzung des Triphenylallenylkations mit Cyclopentadien unter stabilen Ionenbedingungen

a. Synthese von Triphenylallenyl-hexachloroantimonat ($\underline{21}\text{-SbCl}_6^-$)

Zu einer Lösung von 1.35 g (4.51 mmol) SbCl_5 (unter N_2 -Schutz destilliert, Sdp. $69^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$) in 25 ml n-Pentan wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.36 g (4.49 mmol) $\underline{20}^{53}$ in 35 ml n-Pentan getropft (N_2 -Schutz). Es bildete sich ein roter Niederschlag. Nach dem Zutropfen wurde noch 15 min gerührt, dann der Niederschlag unter N_2 -Schutz mit einer Fritte abgesaugt, mit wenig Pentan nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 2.54 g (94%) rotes, an der Luft zersetzliches Pulver. (IR-Spektrum siehe Abb. 4, S. 58)

b. Umsetzung von $\underline{21}\text{-SbCl}_6^-$ mit Cyclopentadien

1.94 g (3.22 mmol) $\underline{21}\text{-SbCl}_6^-$ wurden unter Stickstoffschutz in 70 ml flüssigem SO_2 bei -30°C suspendiert. Dazu wurde innerhalb von 45 min unter Rühren eine Lösung von 0.32 g (4.8 mmol) Cyclopentadien in 10 ml absol. Methylenchlorid getropft. Nach 6.5 h bei -30°C wurde die Reaktionsmischung in eine auf -5°C vorgekühlte Kaliumcarbonatlösung (60 g K_2CO_3 in 200 ml dest. Wasser) gegossen und 200 ml Methylenchlorid zugegeben. Als die Mischung

Raumtemperatur angenommen hatte, wurde die wäßrige Phase mit ca. 100 ml konz. K_2CO_3 -Lösung (bei Verwendung von Na_2CO_3 -Lösung Aufarbeitung problematisch!) neutralisiert. Dabei erfolgte ein Farbumschlag der organischen Phase von blaugrün nach rot. Die organische Phase wurde abgetrennt, filtriert und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben 1.08 g rotes Harz.

4.86 g dieses Rohprodukts, die aus mehreren Ansätzen obiger Größenordnung gewonnen wurden, wurden durch Säulenchromatographie getrennt (500 g Kieselgel, Laufmittelgradient: 1 l Petrolether : Methylenchlorid = 1:1, 6 l Petrolether : Methylenchlorid = 1:2, 4 l Methylenchlorid, 1 l Ether). Nach 1.18 g eines nicht identifizierten komplexen Gemisches eluierte man 569 mg (11.2%) 41a²³ und nach weiteren 240 mg einer unbekannten Substanz folgten 737 mg (14.5%) 41b²³ sowie eine Mischfraktion, aus der beim Zusatz von CH_2Cl_2 160 mg (3.2%) 66 auskristallisierte.

(1 α , 2 α , 4 α)-2, 3, 4, 4a-Tetrahydro-4a, 9-diphenyl-1, 4-methano-1H-fluoren-2-ol (66): Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 168-170°C (CH_2Cl_2).

IR (KBr): 3400, 3040, 2950, 1640, 1630, 1590, 1490, 1450, 1440, 1055, 785, 760, 745, 700 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ - 1.17 (mc; 2 H), 1.52 (br.s; 1 H, OH), 1.99 (mc; 2 H), 3.25-3.62 (m; 3 H), 6.98-7.85 (m; 14 H, Aromaten-H).

Das 1H -NMR-Spektrum wurde durch Zusatz von $Eu(fod)_3$ aufgelöst

und die beobachteten Verschiebungen mit den berechneten verglichen.

	$\delta_{\text{extrapol.}}$	$\Delta_{\text{exp}}^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{ber}}^{\text{b,c}}$	$\Delta_{\text{ber}}^{\text{b,d}}$
H-1	3.17	10.92	9.28	10.40
H-2	3.22	18.53	16.52	16.91
H-3a	1.12	12.13	11.08	11.34
H-3b	0.96	6.28	6.59	7.38
H-4	3.28	3.71	5.06	4.40
H-10a	1.95	9.75	9.88	8.63
H-10b	1.82	4.61	4.94	4.80

a) $\Delta_{\text{exp}} = \Delta\delta / \Delta(\text{mol Verschiebungsreagens/mol Alkohol})$;

b) $K (3\cos^2\theta - 1) / r_i^3$ (McConnell⁵⁵); O-Eu = 3 Å; Winkel C-O-Eu = 130°; Diederwinkel H²-C²-O-Eu = 0°;

c) 4a-Phenyl in exo-Position;

d) 4a-Phenyl in endo-Position.

Aus dem durch Eu(fod)₃-Zusatz aufgelösten Spektrum lassen sich folgende Kopplungen entnehmen: $\underline{J}_{1,2} < 1$ Hz, $\underline{J}_{3a,4} = 4.8$ Hz,

$\underline{J}_{3a,3b} = 14.4$ Hz, $\underline{J}_{3b,2} = 6.4$ Hz, $\underline{J}_{10a,10b} = 10.4$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 35.0, 36.3$ (2 t; C-3, C-10), 43.2 (d; C-4), 47.2 (d; C-1), 71.8 (s; C-4a), 76.2 (d; C-2), 120.6, 124.6, 125.2, 126.3, 126.6, 127.8, 128.6 (Aromaten-C), 135.9, 142.9, 144.1, 146.5, 150.3, 156.4 (6 s; 2 C_{ipso}, C-4b, C-8a, C-9, C-9a).

MS (70 eV): m/e = 350 (100%, M⁺), 332 (3), 322 (15), 306 (31), 281 (66), 280 (57), 165 (62).

C ₂₆ H ₂₂ O (350.5)	Ber.	C 89.11	H 6.33
	Gef.	C 88.36	H 6.16

c. Umsetzung von Triphenylpropinol (34) mit Cyclopentadien
in Gegenwart von Fluorsulfonsäure

1.44 g (14.4 mmol) FSO₃H wurden unter Stickstoffschutz in ca. 80 ml flüssigem Schwefeldioxid gelöst und auf -45°C bis -50°C gekühlt. Dazu tropfte man eine Lösung von 3.93 g (13.8 mmol) 34 und 1.21 g (18.3 mmol) Cyclopentadien, in 10 ml absol. CH₂Cl₂ innerhalb von 0.5 h zu. Nach 3.5 h wurde die dunkelrote Reaktionsmischung in 200 ml auf 0°C vorgekühlte 2%ige Sodalösung eingegossen. 200 ml CH₂Cl₂ wurden zugesetzt und nach Aufwärmen auf Raumtemperatur die wäßrige Phase mit konz. Sodalösung neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 50 ml gesättigter Na₂CO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels blieben 5.22 g Rohprodukt. Dieses Rohprodukt wurde zur Entfernung von Polymeren über 20 g Kieselgel filtriert. Als Lösungsmittel diente Ether. Das so erhaltene Produktgemisch (3.95 g) wurde durch Säulenchromatographie getrennt (500 g Kieselgel, 7 l Petrolether : Methylenchlorid = 1:1, 1 l Methylenchlorid, 1 l Ether). Mit zunehmender Retentionszeit erhielt man 739 mg (15.3%) 41a²³, 310 mg (7.9%) 42⁷⁷, 324 mg (6.7%) 41b²³ und 280 mg (5.8%)⁶⁷. Die in den Zwischenfraktionen enthaltenen Produktgemische wurden nicht identifiziert.

exo-2,9-Diphenyltetracyclo[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]tetradeca-3,5,7-trien-12-on (67): Schmp. 154.5-155.5°C/Ether.

IR (KBr): 3060, 3020, 2980, 2940, 1740, 1595, 1490, 1145, 960, 745, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (dd, $\underline{J}_{13a,13b}$ = 18.3 Hz, $\underline{J}_{1,13a}$ = 4.6 Hz; 1 H, 13-Ha), 1.91-2.09 (m; 3 H, 13-Hb, 14-Ha, 14-Hb), 3.00 (d, $\underline{J}_{10,11}$ = 5.6 Hz; 1 H, 11-H), 3.23 (dd, $\underline{J}_{10,11}$ = 5.6 Hz, $\underline{J}_{9,10}$ = 3.2 Hz; 1 H, 10-H), 3.52 (d, $\underline{J}_{1,13a}$ = 4.6 Hz; 1 H, 1-H), 4.38 (d, $\underline{J}_{9,10}$ = 3.2 Hz; 1 H, 9-H), 6.97-7.35 (m; 14 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.0 (t; C-14), 42.0 (t; C-13), 43.3 (d; C-1), 51.2, 57.3 (2 d; C-10, C-11), 61.2 (d; C-9), 64.2 (s; C-2), 125.0, 126.0, 126.3, 126.7, 127.8, 127.9, 128.3, 128.5 (Aromaten-C), 143.5, 145.7, 147.2, 147.9 (4 s; 2 C_{ipso}, C-3, C-8), 216.3 (s; C-12).

MS (70 eV): m/e = 350 (34%, M⁺), 268 (100), 267 (23).

C₂₆H₂₂O (350.5) Ber. C 89.11 H 6.33

 Gef. C 89.04 H 6.50

d. Umlagerung von 68 und 70 zu 67

α. Eine Lösung von 300 mg (0.86 mmol) 70 in 5 ml CH₂Cl₂ wurde bei -78°C zu 95 mg (0.95 mmol) FSO₃H, gelöst in ca. 1 ml CH₂Cl₂, langsam unter Rühren zugetropft. Man erhielt eine dunkelgrüne Lösung. Das Kühlbad wurde entfernt. Nach ca. 10 min erfolgte Farbumschlag nach rot, und das Reaktionsgemisch wurde in eine auf -10°C vorgekühlte 20%ige wäßr. KOH-Lösung eingegossen, die organische Phase abgetrennt, mit 10 ml dest. Wasser gewaschen,

über Na_2SO_4 getrocknet und über 5 g Kieselgel filtriert (Elutionsmittel: Methylenchlorid). Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 266 mg (88%) 67 als rötliches Harz, das durch Zusatz von wenig Ether zur Kristallisation gebracht werden konnte.

β . In gleicher Weise erhielt man 67 aus 68 in 65 % Ausbeute.

e. Erzeugung der Carbokationen 64 und 74

α . 205 mg (0.59 mmol) fein pulverisiertes 41a wurden bei -78°C unter starkem Rühren spatelweise in eine Lösung von 68 mg (0.68 mmol) FSO_3H in 2 ml SO_2 eingestreut. Dabei entsteht eine tiefrote Lösung, deren NMR-Spektren registriert werden können (64):

^1H -NMR (SO_2 , -70°C , TMS extern): δ = 2.98-3.40 (m; 2 H, 4-Ha,b), 4.43 (td, $\underline{J}_{1,5} = \underline{J}_{5,4\text{cis}} = 9.5 \text{ Hz}$, $\underline{J}_{5,4\text{trans}} = 4.5 \text{ Hz}$; 1 H, 5-H), 4.69 (mc; 1 H, 1-H), 5.63-6.16 (m; 2 H, 2-H, 3-H), 7.0-8.1 (m; 15 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , -50°C): δ = 37.3 (t; C-4), 49.8 (d; C-1), 55.8 (d; C-5), 124.0-139.9 (Aromaten-C), 152.1 (s; C-7), 182.7 (s; C-6), 210.0 (s; Ph_2C).

β . Dieselben Spektren erhielt man, als 76²³ (412 mg = 1.18 mmol) in gleicher Weise wie oben mit 137 mg (1.37 mmol) FSO_3H versetzt wurde. Diese Lösung wurde auf 60 ml 20%ige wäBr. K_2CO_3 -Lösung gegossen und das dabei erhaltene organische Material durch PSC (Kieselgel, CH_2Cl_2 :Petrolether = 2:1) getrennt. Man isolierte 37 mg (9%) 41a und 131 mg (32%) 41b.

γ. 100 mg (0.29 mmol) 66, 68, 69 oder 70 wurden in 1.5 ml CDCl_3 gelöst und bei -78°C unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 294 mg (2.9 mmol) FSO_3H in 0.5 ml CDCl_3 getropft. Die Farbe der zunächst dunkelgrünen Lösung schlägt beim anschließenden Aufwärmen auf 30°C nach rot um. Die davon registrierten ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren finden sich in Abb. 5 (S. 62) und Tab. 9 (S. 64).

3. Umsetzungen von Propinsäurechloriden mit Cyclopentadien

a. Phenylpropinsäurechlorid (78a) und Cyclopentadien

Unter Stickstoffschutz wurden bei 0°C zu 6.00 g (36.5 mmol) 78a⁸⁰ 2.70 g (40.9 mmol) Cyclopentadien gegeben und die Mischung innerhalb von 4 h unter Rühren auf 20°C aufgewärmt. Nach 10 h wurden weitere 2.70 g (40.9 mmol) Cyclopentadien zugegeben. Nach 24 h war 78a vollständig abreagiert (Überprüfung durch ^1H -NMR). Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung langsam in eine Suspension von 3.5 g NaHCO_3 in 50 ml Methanol eingegossen. Nach 1 h wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wurde mit 20 ml Ether aufgenommen, nochmals filtriert und dann der Ether abrotiert. Destillation des Rückstands lieferte 6.93 g (84%) 80a mit Sdp. $109\text{--}110^\circ\text{C}/0.2$ Torr (Lit.⁶² $111\text{--}116^\circ\text{C}/0.6$ Torr).

3-Phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäuremethylester (80a)

IR (Film): 3050, 2980, 2940, 2870, 1705, 1605, 1590, 1485, 1425, 1330, 1290, 1230, 1185, 1145, 1095, 1080, 1070, 755, 715, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.03, 2.23 (br. AB-System, J = 7 Hz; 2 H), 3.60 (s; 1 H), 3.82 (br.s; 1 H), 4.03 (br.s; 1 H), 6.94 (br.s; 2 H), 7.1-7.7 (m; 5 H).

MS (70 eV): m/e = 226 (100%, M^+), 195 (24), 167 (63), 166 (21), 165 (39), 161 (69), 152 (15), 129 (47).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (226.28)	Ber.	C 79.62	H 6.24
	Gef.	C 79.50	H 5.96

b. 2-Butinsäurechlorid (78b) und Cyclopentadien

4.00 g (39.00 mmol) 78b (aus 2-Butinsäure⁸¹ und SOCl_2 ⁸²) und 2.70 g (40.9 mmol) Cyclopentadien wurden bei 20°C unter Stickstoffschutz gemischt. Nach 48 h wurden nochmals 2.70 g (40.9 mmol) Cyclopentadien zugegeben, weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt und dann, wie oben beschrieben, mit NaHCO_3 /Methanol aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde durch Filtrieren über Kieselgel gereinigt. Zuerst wurde dabei Dicyclopentadien mit Petrolether, dann 80b mit Ether eluiert. Nach Abrotieren des Ethers und Destillation des Rückstands konnten bei 67-70°C/4 Torr (Lit.⁶⁴ 85-90°C/15 Torr) 5.0 g (78%) 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäuremethylester (80b) erhalten werden.

Spektroskopische Daten sind in Literatur 64 zu finden.

c. 4,4-Dimethyl-2-pentinsäurechlorid (78c) und Cyclopentadien

9.00 g (62.2 mmol) 78c (synthetisiert aus 4,4-Dimethyl-2-pentinsäure⁸³ und SOCl_2 ⁸²) wurden bei 20°C unter Stickstoffschutz mit 5.00 g (75.6 mmol) Cyclopentadien gemischt. Nach 30 h wurden nochmals 4.10 g (62.0 mmol) Cyclopentadien zugegeben und 5 Tage

bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie für 78a beschrieben. Destillation lieferte 10.5 g (82%) 80c mit Sdp. 62-64.5°C/1 Torr).

3-tert-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäuremethylester (80c)

IR (Film): 3070, 2950, 2870, 1720, 1600, 1560, 1480, 1460, 1435, 1365, 1300, 1235, 1195, 1160, 1090, 1050, 725 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.16 (s; 9 H), 1.88 (m; 2 H), 3.67 (s und m; 5 H), 6.82 (m; 2 H).

MS (70 eV): m/e = 206 (58%, M⁺), 191 (21), 175 (22), 174 (40), 159 (24), 147 (80), 141 (51), 131 (100).

C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (206.28)	Ber.	C 75.69	H 8.80
	Gef.	C 76.00	H 9.05

4. Lewisäure-katalysierte Umsetzungen von 1-Aryl-3-chlor-alkinen mit Olefinen

a. Synthese von 3-Chlor-3-methyl-1-(p-methylphenyl)-1-butin (81b)

α. 2-Methyl-4-(p-methylphenyl)-3-butin-2-ol (82)

Innerhalb von 1 h wurden bei -10°C 58.9 g (0.56 mol) p-Methylphenylacetylen⁸⁴ zu einer Suspension von 105 g gepulvertem Kaliumhydroxid in 350 ml Ether getropft. Unter weiterem Kühlen und Rühren wurden 58.0 g (1.00 mol) Aceton zugetropft und noch 2 h bei -10°C nachgerührt. Nach Zusatz von 300 ml Wasser wurde die etherische Phase abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Wasser

gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Ethers erhielt man ein gelbes Öl, aus dem durch Kristallisation aus Petrolether 56.8 g (58%) 82 als farblose Nadeln vom Schmp. 45-47°C erhalten wurden.

IR (KBr): 3300, 2975, 2920, 1505, 1470, 1455, 1275, 1160, 1135, 955, 905, 815 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.57 (s; 6 H, CH_3), 1.88 (s; 1 H, OH), 2.37 (s; 3 H, p- CH_3), 7.07 und 7.27 (A A' B B' -System mit J_{AB} = 8 Hz; 4 H, Aromaten-H).

β . 3-Chlor-3-methyl-1-(p-methylphenyl)-1-butin (81b)

81b wurde in 92 % Ausbeute beim Einleiten von trockenem HCl -Gas in eine Suspension von 82 in der zehnfachen Menge Petrolether bei 0°C erhalten. Nach Dekantieren vom abgeschiedenen Wasser und Abziehen des Petrolethers fällt 81b NMR-spektroskopisch rein an. Es wurde ohne weitere Reinigung für die Umsetzungen eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.92 (s; 6 H, CH_3), 2.35 (s; 3 H, p- CH_3), 7.07 und 7.33 (A A' B B' -System mit J_{AB} = 8 Hz; 4 H, Aromaten-H).

b . 3-Chlor-3-methyl-1-phenyl-1-butin (81a) und Isobuten

α . Zinkchlorid-Etherat-Katalyse

5.00 g (27.9 mmol) 81a und 2.20 g (39.2 mmol) Isobuten, gelöst in 10 ml absol. CH_2Cl_2 , wurden innerhalb von 30 min zu 1.94 g (14.3 mmol) Zinkchlorid in 15 ml absol. CH_2Cl_2 und 2.5 ml Et_2O bei -78°C getropft. Nach 4 h wurde auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen, der Katalysator ausgewaschen und die

organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Nach Einrotieren des Lösungsmittels erhielt man 6.30 g (96%) eines gelben Öls, dessen ^1H -NMR-Spektrum ein 90:10-Gemisch aus 83a und 85a zeigte.

β. Bortrichlorid-Katalyse

2.93 g (25.0 mmol) Bortrichlorid wurden bei -78°C in 25 ml absol. CH_2Cl_2 vorgelegt. Dazu wurde unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 5.00 g (28.0 mmol) 81a und 1.80 g (32.1 mmol) Isobuten in 25 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h bei -78°C wurde der Katalysator mit Sodalösung ausgewaschen und die organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Nach Einrotieren des Lösungsmittels blieb ein gelber Rückstand, dessen Destillation 6.4 g (97%) 1-(α-Chlorbenzyliden)-2,2,4,4-tetramethylcyclobutan (85a)²¹ als farblose Flüssigkeit lieferte.

c. 3-Chlor-3-methyl-1-(p-methylphenyl)-1-butin (81b) und Isobuten

α. Zinkchlorid-Etherat-Katalyse

3.00 g (15.6 mmol) 81b, gelöst in 10 ml absol. CH_2Cl_2 , wurden innerhalb von 15 min zu 1.30 g (23.2 mmol) Isobuten und 1.09 g (8.00 mmol) ZnCl_2 in 12.6 ml absol. CH_2Cl_2 und 1.4 ml Et_2O bei -78°C getropft. Nach 30 min wurde auf konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen, der Katalysator ausgewaschen und die organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Nach Einrotieren des Lösungsmittels erhielt man 3.85 g (99%) eines gelben Rückstands. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte ein 70:30-Gemisch aus 83b und 85b. Die Destillation lieferte 3 Fraktionen:

Fraktion 1: $55-68^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr 720 mg (19%) eines 53:47-Gemisches aus 83b und 85b.

Fraktion 2: 69-70°C (Bad)/0.01 Torr 450 mg (12%) eines 70:30-Gemisches aus 83b und 85b.

Fraktion 3: 71-78°C (Bad)/0.01 Torr 2.36 g (61%) 83b.

5-Chlor-3,3,5-trimethyl-1-(p-methylphenyl)-1-hexin (83b)

IR (Film): 2965, 2920, 1510, 1460, 820 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.42 (s; 6 H, 3- CH_3), 1.80 (s; 6 H, 5- CH_3 , 6-H), 2.12 (s; 2 H, 4-H), 2.32 (s; 3 H, p- CH_3), 7.03 und 7.22 (A A' B B' -System mit J_{AB} = 8 Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e = 250, 248 (3%, 10%, M^+), 233 (10), 213 (16), 157 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (248.80)	Ber.	C 77.24	H 8.51
	Gef.	C 77.98	H 8.37

β . Bortrichlorid-Katalyse

In 10 ml absol. CH_2Cl_2 wurden 640 mg (11.4 mmol) Isobuten und 586 mg (5.00 mmol) BCl_3 bei -78°C vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 17 min eine Lösung von 2.00 g (10.4 mmol) 81b in 5 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h bei -78°C wurde mit Sodalösung geschüttelt und die organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Nach Einrotieren des Lösungsmittels erhielt man 2.4 g (93%) eines gelben Rückstands. Destillation lieferte 2.09 g (81%) eines farblosen Öls mit Sdp. 60-64°C (Bad)/0.05 Torr:

1-(α -Chlor-p-methylbenzyliden)-2,2,4,4-tetramethylcyclobutan (81b)

IR (Film): 3010, 2950, 2910, 2850, 1670, 1605, 1505, 1445, 1360, 1265, 1180, 1110, 925, 875, 805, 795, 755 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03$ (s; 6 H, 2 CH_3), 1.43 (s; 6 H, 2 CH_3), 1.67 (s; 2 H, CH_2), 2.33 (s; 3 H, p- CH_3), 7.10 und 7.25 (AABB'-System mit $J_{\text{AB}} = 8.5$ Hz, 4 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e = 250, 248 (5%, 15%, M^+), 233 (15), 213 (19), 157 (100), 156 (17).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (248.80)	Ber.	C 77.24	H 8.59
	Gef.	C 77.53	H 8.10

d. 3-Chlor-3-methyl-1-(p-methoxyphenyl)-1-butin (81c) und Isobuten
 α . Zinkchlorid-Etherat-Katalyse

1.20 g (21.4 mmol) Isobuten und 550 mg (4.03 mmol) ZnCl_2 wurden bei -78°C in 11.3 ml absol. CH_2Cl_2 und 0.7 ml Ether vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 10 min eine Lösung von 2.60 g (12.5 mmol) 81c in 10 ml absol. CH_2Cl_2 (gekühlt auf -78°C) getropft. Nach 20 min wurde wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein ca. 70:30-Gemisch von 83c und 85c. Bei der Destillation trat zum Teil Zersetzung ein. So zeigte der Vorlauf (500 mg, $65-84^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr) im $^1\text{H-NMR}$ ein komplexes Produktgemisch aus 83c, 85c und nicht näher identifizierten Produkten, bei denen es sich aufgrund von Vinylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vermutlich um Eliminierungsprodukte handelt. Bei $85-105^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr konnten 1.17 g (35%) eines 80:20-Gemisches aus 83c und 85c erhalten werden. Die Identifizierung von 83c erfolgte aus dem Gemisch.

5-Chlor-3,3,5-trimethyl-1-(p-methoxyphenyl)-1-hexin (83c)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.42$ (s; 6 H, 3- CH_3), 1.80 (s; 6 H, 5- CH_3 , 6-H), 2.11 (s; 2 H, 4-H), 3.75 (s; 3 H, O- CH_3), 6.75 und 7.25 (AABB'-System mit $J_{\text{AB}} = 9$ Hz; 4 H, Aromaten-H).

β. Bortrichlorid-Katalyse

In 15 ml absol. CH_2Cl_2 wurden bei -78°C 440 mg (7.84 mmol) Isobuten und 590 mg (5.04 mmol) BCl_3 vorgelegt. Dazu wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.04 g (4.98 mmol) 81c in 5 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h bei -78°C wurde mit Sodalösung aufgearbeitet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte ein 70:30-Gemisch aus 85c und 83c. Deshalb wurde das Rohprodukt nochmals 1 h bei -78°C mit 290 mg (2.48 mmol) BCl_3 in 15 ml absol. CH_2Cl_2 gerührt. Nach der Aufarbeitung mit Sodalösung und Destillation (Sdp. $60-74^\circ\text{C}$ (Bad)/0.005 Torr) konnten 484 mg (37%) 85c als feine Nadeln erhalten werden. Bei der Kristallisation aus Methanol erhielt man farblose Säulen vom Schmp. $35-37^\circ\text{C}$.

1-(α-Chlor-p-methoxybenzyliden)-2,2,4,4-tetramethylcyclobutan (85c)

IR (KBr): 2940, 2910, 2840, 1600, 1500, 1245, 1170, 805 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.02$ (s; 6 H, 2 CH_3), 1.43 (s; 6 H, 2 CH_3), 1.67 (s; 2 H, CH_2), 3.80 (s; 3 H, O-CH_3), 6.87 und 7.32 (A A' B B' -System mit $\text{J}_{\text{AB}} = 9$ Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): $m/e = 266, 264$ (8%, 26%, M^+), 229 (41), 208 (22), 173 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClO}$ (264.80) Ber. C 72.58 H 7.99

 Gef. C 72.49 H 7.70

e. 3-Chlor-1,3-diphenyl-1-propin (88) und Isobuten

1.50 g (26.8 mmol) Isobuten und 1.64 g (12.0 mmol) ZnCl_2 wurden bei -78°C in 14 ml absol. CH_2Cl_2 und 2 ml Ether vorgelegt.

Dazu tropfte man innerhalb von 10 min eine Lösung von 5.30 g (23.4 mmol) 88. Nach 1 h bei -78°C wurde mit konz. wäßr. NH_3 -Lösung der Katalysator ausgeschüttelt und die organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Nach Einrotieren des Lösungsmittels blieben 6.30 g (95%) 87a. ^1H -NMR-spektroskopisch konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden.

5-Chlor-5-methyl-1,3-diphenyl-1-hexin (87a)

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.63, 1.82$ (2 s; 6 H, 5- CH_3 , 6-H), 2.27 und 2.30 (AB-Teil eines ABX-Systems; 2 H, 4-H), 4.20 (dd, X-Teil des ABX-Systems mit $\underline{J}_{\text{AX}} = 8 \text{ Hz}$, $\underline{J}_{\text{BX}} = 5 \text{ Hz}$; 1 H, 3-H), 7.33 (mc; 10 H, Aromaten-H).

87a konnte nicht analysenrein gewonnen werden, da es weder kristallisierte, noch destilliert werden konnte.

f. 3-Chlor-3-methyl-1-phenyl-1-butin (81a) und Styrol unter Bortrichlorid-Katalyse

2.00 g (11.2 mmol) 81a und 1.28 g (12.3 mmol) Styrol, gelöst in 20 ml absol. CH_2Cl_2 wurden innerhalb von 75 min zu einer Lösung von 1.17 g (10.0 mmol) BCl_3 in 20 ml absol. CH_2Cl_2 bei -78°C getropft. Nach 1 h wurde mit Sodalösung aufgearbeitet. Es blieben 3.0 g Rohprodukt, dessen ^1H -NMR-Spektrum neben höhermolekularen Produkten nur 84a zeigte.

g. 3-Chlor-3-methyl-1-(p-methylphenyl)-1-butin (81b) und Styrol
1.18 g (11.3 mmol) Styrol und 280 mg (2.05 mmol) ZnCl_2 wurden in 10.7 ml absol. CH_2Cl_2 und 0.3 ml Ether bei -78°C vorgelegt. Innerhalb von 10 min wurden 2.00 g (10.4 mmol) 81b, gelöst in

5 ml absol. CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 3 h wurde wie üblich mit konz. wäßr. Ammoniaklösung aufgearbeitet. Es konnten 3.07 g (97%) rötliches Öl erhalten werden, dessen ^1H -NMR-Spektrum 84b zeigte. Die Destillation lieferte unter teilweiser Polymerisation 1.66 g (54%) einer gelblichen Flüssigkeit mit Sdp. 125-150°C (Bad)/0.05 Torr:

5-Chlor-3,3-dimethyl-1-(p-methylphenyl)-5-phenyl-1-pentin (84b)

IR (Film): 3060, 3025, 2960, 2920, 2865, 1605, 1510, 1495, 1470, 1455, 820, 720, 700 cm^{-1} .

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.08, 1.40 (2 s; 6 H, 3- CH_3), 2.33 (s; 3 H, p- CH_3) überlagert von einem Dublett bei 2.35 (2 H, 4-H), 5.22 (t, J = 6 Hz; 1 H, 5-H), 6.93-7.57 (m; 9 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e = 298, 296 (11%, 32%, M^+), 262 (76), 205 (100), 157 (95).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (296.84) Ber. C 80.93 H 7.13

 Gef. C 82.30 H 7.35

Wurde 81b mit Styrol bei -78°C unter Bortrichlorid-Katalyse umgesetzt, konnten neben 84b nur höhermolekulare Produkte beobachtet werden.

h. 3-Chlor-3-methyl-1-(p-methoxyphenyl)-1-butin (81c) und Styrol
570 mg (5.47 mmol) Styrol und 423 mg (3.10 mmol) ZnCl_2 wurden in 11 ml absol. CH_2Cl_2 und 0.5 ml Ether bei -78°C vorgelegt. Innerhalb von 10 min wurden 1.04 g (4.98 mmol) 81c, gelöst in 10 ml absol. CH_2Cl_2 , unter Rühren zugetropft. Nach 1.5 h wurde der

Katalysator mit konz. wäßr. Ammoniaklösung ausgewaschen und die organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Nach Einrotieren des Lösungsmittels blieben 1.59 g rötliches Öl. Destillation lieferte unter teilweise Polymerisation 480 mg (31%) eines gelben Öls vom Sdp. 120-150°C (Bad)/0.05 Torr:

5-Chlor-3,3-dimethyl-1-(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-1-pentin (84c)

IR (Film): 2955, 2825, 1605, 1505, 1465, 1455, 1440, 1290, 1250, 1175, 1035, 835, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.10, 1.42 (2 s; 6 H, 3- CH_3), 2.37 (d, $\underline{J}$ = 7 Hz; 2 H, 4-H), 3.82 (s; 3 H, O- CH_3), 5.25 (t, $\underline{J}$ = 7 Hz; 1 H, 5-H), 6.70-7.63 (m; 9 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e = 314, 312 (6%, 17%, M^+), 277 (100), 221 (48), 173 (95), 96 (90), 95 (96), 67 (76).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClO}$ (312.84) Ber. C 76.79 H 6.77

Gef. C 76.60 H 6.62

i. Behandlung von 5-Chlor-3,3-dimethyl-1,5-diphenyl-1-pentin (84a)
mit Zinntetrachlorid

2.50 g (8.84 mmol) 84a wurden mit 2.34 g (9.0 mmol) SnCl_4 in 600 ml absol. CH_2Cl_2 bei 0°C 2 h gerührt. Der Katalysator wurde mit konz. wäßr. Ammoniaklösung ausgewaschen und die organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Nach Einrotieren des Lösungsmittels wurde mit Petrolether aufgenommen und zur Entfernung von Polymeren über 5 g Kieselgel filtriert. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde mittels HPLC (Kieselgel, Petrolether, 40 ml/min) getrennt.

Fraktion 1: 570 mg eines 1:3-Gemisches aus (Z)-86a und (E)-86a.

Die Identifizierung erfolgte im Gemisch.

1-[(Z)- α -Chlorbenzyliden]-2,2-dimethyl-4-phenylcyclobutan ((Z)-86a)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.53 (s; 2-CH_3), 1.83, 2.38 (AB-Teil eines ABX-Systems mit J_{AB} = 11.2 Hz, J_{AX} = 9.6 Hz, J_{BX} = 6.8 Hz; 3-H), 4.37 (dd, X-Teil des ABX-Systems; 4-H), 7.00 (br.s; Aromaten-H), 7.33 (mc; Aromaten-H).

1-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-2,2-dimethyl-4-phenylcyclobutan ((E)-86a)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.02, 1.15 (2 s; 2-CH_3), 1.83, 2.35 (AB-Teil eines ABX-Systems mit J_{AB} = 11.2 Hz, J_{AX} = 9.6 Hz, J_{BX} = 5.6 Hz; 3-H), 4.28 (dd, X-Teil des ABX-Systems; 4-H), 7.33 (mc; Aromaten-H).

Das Gemisch zeigt folgendes IR- und MS-Spektrum:

IR (Film): 3075, 3055, 3020, 2960, 2930, 2855, 1600, 1490, 1450, 1440, 1360, 1030, 755, 690 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 284, 282 (8%, 26%, M^+), 247 (65), 191 (82), 143 (100).

Fraktion 2: 226 mg eines Gemisches aus 84a und 87a

im Verhältnis 35:65.

Fraktion 3: 1.05 g eines 31:69-Gemisches aus 84a und 87a.

Fraktion 4: 230 mg nicht identifizierte Produkte.

Insgesamt wurden 7 % (Z)-86a, 20 % (E)-86a und 42 % 87a, bezogen auf umgesetztes 84a, erhalten.

Wurde 84a bei 0°C mit 60 Molprozent ZnCl_2 gerührt, so konnte nach 1 h 84a zurückgewonnen werden. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes nur Polymere. Bei Verwendung von 30 Molprozent BCl_3 konnten nach 1 h bei -20°C neben 84a nur höhermolekulare Produkte beobachtet werden.

j. Cyclisierung von 5-Chlor-3,3-dimethyl-1-(p-methylphenyl)-5-phenyl-1-pentin (84b)

Zu 234 mg (2.0 mmol) BCl_3 in 15 ml absol. CH_2Cl_2 wurden bei -40°C innerhalb von 2 min 535 mg (1.8 mmol) 84b in 5 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Nach 3 h wurde der Katalysator mit Sodalösung ausgeschüttelt und die organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Nach Einrotieren blieben 517 mg bräunliches Öl, das durch HPLC getrennt wurde (Kieselgel, Petrolether: CH_2Cl_2 = 99:1, 10 ml/min).

Fraktion 1: 105 mg eines 57:43-Gemisches aus (Z)-86b und (E)-86b.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Petrolether konnte (Z)-86b in verfilzten Nadeln vom Schmp. 84°C erhalten werden.

1-[(Z)- α -Chlor-p-methylbenzyliden]-2,2-dimethyl-4-phenylcyclobutan ((Z)-86b)

IR (KBr): 3020, 2960, 2940, 2850, 1495, 1450, 1355, 890, 810, 755, 695 cm^{-1} .

^1H -NMR (CCl_4): δ = 1.50 (s; 6 H, 2- CH_3), 1.83 und 2.38 (AB-Teil eines ABX-Systems mit J_{AB} = 11 Hz, J_{AX} = 10 Hz, J_{BX} = 7 Hz, ein Ast des Doppeldoublets bei 2.38 durch p- CH_3 verdeckt; 2 H, 3-H), 2.20 (s; 3 H, p- CH_3), 4.40 (dd; 1 H, 4-H), 6.83 und 7.13 (A A' B B' -

System mit $J_{AB} = 9$ Hz, überdeckt von einem br. Singulett bei 7.02, 9 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): $m/e = 298, 296$ (24%, 72%, M^+), 261 (100), 205 (69), 157 (163).

$C_{20}H_{21}Cl$ (296.84)	Ber.	C 80.93	H 7.13
	Gef.	C 81.16	H 7.05

Fraktion 2: 201 mg 1-[(E)- α -Chlor-p-methylbenzyliden]-2,2-dimethyl-4-phenylcyclobutan ((E)-86b) in verfilzten Nadeln vom Schmp. 67-69°C (Petrolether).

IR (KBr): 3020, 2955, 2935, 2885, 2860, 1595, 1485, 1445, 1355, 790, 750, 690 cm^{-1} .

1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.03, 1.15$ (2 s; 6 H, 2- CH_3), 1.83 und 2.33 (AB-Teil eines ABX-Systems mit $J_{AB} = 11$ Hz, $J_{AX} = 10$ Hz, $J_{BX} = 6$ Hz; 2 H, 3-H) überlagert von einem Singulett bei 2.37 (3 H, p- CH_3), 4.23 (X-Teil des ABX-Systems; 1 H, 4-H), 6.97-7.43 (m, mit Maximum bei 7.23; 9 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): $m/e = 298, 296$ (17%, 52%, M^+), 261 (49), 205 (64), 157 (100).

$C_{20}H_{21}Cl$ (296.84)	Ber.	C 80.93	H 7.17
	Gef.	C 78.23	H 6.60

Fraktion 3: 30 mg 5-Chlor-5-methyl-3-phenyl-1-(p-methylphenyl)-1-hexin (87b) als Öl, das nicht analysenrein erhalten werden konnte.

1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.65, 1.82$ (2 s; 6 H, 5- CH_3 , 6-H), 2.20-2.43 (AB-Teil eines ABX-Systems, überlagert von einem Singulett bei

2.33, 5 H, 4-H, p-CH₃), 4.17 (dd, X-Teil des ABX-Systems mit $J_{AX} = 8 \text{ Hz}$, $J_{BX} = 5 \text{ Hz}$; 1 H, 3-H), 6.90-7.57 (m; 9 H, Aromaten-H).

Insgesamt konnten 11 % (Z)-86b, 46 % (E)-86b und 6 % 87b isoliert werden.

Wurde 84b mit 1.1 Äquivalenten ZnCl₂ bei 0°C behandelt, so konnte nach 70 min im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts neben den Produkten 86b und 87b ein großer Anteil höhermolekularen Materials beobachtet werden.

k. Versuchte Cyclisierung von 5-Chlor-3-methyl-1,3-diphenyl-1-hexin (87a)

0.50 g (1.76 mmol) 87a wurden in 100 ml absol. CH₂Cl₂ mit 520 mg (2.00 mmol) SnCl₄ 2 h bei 0°C gerührt. Nach dem Ausschütteln des Katalysators mit konz. wäßr. Ammoniaklösung und Trocknung der organischen Phase über CaCl₂ konnte 87a quantitativ zurückerhalten werden.

5. Synthese von δ-Damascon (100)

a. 2-Methyl-5-en-3-in-2-ol (104)

Aus 6.63 g (272 mmol) Magnesium, 30.3 g (278 mmol) Ethylbromid und 100 ml absol. Ether wurde ein Grignard-Reagens bereitet. Dazu wurde innerhalb von 45 min eine Lösung von 18.0 g (272 mmol) Pent-2-en-4-in⁸⁵ in 50 ml absol. Ether getropft. Nach 3 h bei

Raumtemperatur wurden innerhalb von 1.5 h 19.0 g (327 mmol) absol. Aceton in 50 ml Ether tropfenweise zugesetzt und 15 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Versetzen mit 150 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung wurde die etherische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei $70\text{--}77^\circ\text{C}/13$ Torr (Lit.⁸⁶ $72\text{--}73^\circ\text{C}/13$ Torr) erhielt man 22.0 g (65%) 104 (cis/trans-Gemisch) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.48, 1.52 (2 s; 6 H, 1-H, 2- CH_3), 1.70–2.00 (m; 3 H, 7-H), 2.95 (br.s; 1 H, OH), 5.43 (br.d, $\underline{J}$ = 13 Hz; 1 H, 5-H), 5.65–6.40 (m; 1 H, 6-H).

b. 6-Chlor-6-methylhept-2-en-4-in (105)

5.00 g (40.2 mmol) 104, gelöst in 40 ml Petrolether (Sdp. $35\text{--}50^\circ\text{C}$), wurden bei 0°C unter Rühren mit 10 ml konz. HCl versetzt und noch 1 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es blieben 5.50 g (96%) 105 (cis/trans-Gemisch) als schwach gelbes Öl. Es wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.70–2.03 (m; 9 H, 3 CH_3), 5.47 (br.d, $\underline{J}$ = 13 Hz, 3-H), 5.73–6.47 (m; 1 H, 2-H).

c. 10-Chlor-6,6-dimethylundeca-2,8-dien-4-in (106)

10.0 g (70.1 mmol) 105 und 4.80 g (70.5 mmol) 1,3-Pentadien wurden in 30 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und bei -78°C innerhalb

von 3.5 h zu einer Lösung von 2.50 g (18.3 mmol) ZnCl_2 in 6 ml Ether und 93 ml absol. Methylenchlorid getropft. Es wurde noch 3.5 h bei -78°C nachgerührt und dann das ZnCl_2 mit konz. wäbr. Ammoniaklösung ausgewaschen, über CaCl_2 getrocknet und destilliert. Es wurden 10.0 g (68%) 106 (cis/trans-Gemisch) bei $44-65^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr als schwach gelbes Öl erhalten.

IR (Film): 3005, 2950, 2910, 2205, 1445, 1365, 1220, 1020, 975, 960, 725 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): δ = 1.17, 1.22 (2 s; 6 H, 6- CH_3), 1.58 (d, $\underline{J}$ = 6.4 Hz; 3 H, 11-H), 1.68-1.97 (m; 3 H, 1-H), 2.10, 2.17 (2 d, $\underline{J}$ = 5.6 Hz; 2 H, 7-H), 4.47 (quint, $\underline{J}$ = 6.4 Hz; 1 H, 10-H), 5.20-6.18 (m; 4 H, 2-H, 3-H, 8-H, 9-H).

MS (70 eV): m/e = 210 (2%, M^+), 175 (7), 107 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (210.74) Ber. C 74.09 H 9.09

Gef. C 74.17 H 9.10

d. 2,6,6-Trimethyl-1-(1'-chlor-but-2'-en-1'-yliden)cyclohex-3-en (99)

9.00 g (42.7 mmol) 106 wurden in 50 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und bei 0°C unter Rühren innerhalb von 4 h zu einer Lösung von 5.53 g (40.3 mmol) ZnCl_2 in 6.6 ml THF und 192 ml absol. CH_2Cl_2 getropft (Zusatz von ca. 50 mg Hydrochinon). Nach weiteren 1.5 h bei 0°C wurde das ZnCl_2 mit konz. wäbr. Ammoniaklösung ausgewaschen, die organische Phase über CaCl_2 getrocknet und unter Zusatz von Hydrochinon destilliert. Man erhielt bei $38-55^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr 7.95 g (88%) 99 als schwach gelbes Öl.

IR (Film): 3020, 2950, 2915, 2855, 1460, 1450, 1365, 1260, 1155, 1010, 960, 705 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): δ = 1.15 (d, J = 7 Hz; 3 H, 2- CH_3), 1.25, 1.35 (2 s; 6 H, 6- CH_3), 1.83 (dd, J_{AX} = 5.6 Hz, J_{BX} = 1.8 Hz; 3 H, 4'-H), 1.60-2.40 (m; 2 H, 5-H), 3.60 (br. quint, J = 7 Hz; 1 H, 2-H), 5.53-6.00 (m; 2 H, 3-H, 4-H), 6.00 (dq, J_{AB} = 15.2 Hz, J_{AX} = 5.6 Hz; 1 H, 2'-H), 6.58 (dq, J_{AB} = 15.2 Hz, J_{BX} = 1.8 Hz; 1 H, 3'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.1, 18.3 (2 q; 6- CH_3), 29.9, 31.1 (2 q; C-4', 2- CH_3), 37.0 (d; C-2), 38.2 (s; C-6), 41.4 (t; C-5), 125.7, 128.4, 128.6, 132.4 (4 d; C-2', C-3', C-3, C-4), 127.1 (s; C-1'), 145.2 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 212, 210 (7%, 27%, M^+), 195 (23), 175 (72), 167 (54), 159 (76), 131 (80), 119 (90), 105 (93), 91 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (210.74)	Ber.	C 74.09	H 9.09
	Gef.	C 74.27	H 9.02

e. Alkalische Hydrolyse von 99

1.50 g (7.14 mmol) 99 und 1.5 g (14.9 mmol) Triethylamin wurden in 60 ml 30%igem wäbr. Methanol 17 h auf 80°C erhitzt (Zusatz von ca. 20 mg Hydrochinon). Anschließend wurde in 150 ml Wasser eingegossen und dreimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und der Ether abrotiert.

Trennung des Produktgemisches mittels HPLC (RP 18, Methanol, 17 ml/min).

Fraktion 1: 60 mg nicht identifizierte Produkte.

Fraktion 2: 633 mg 2,6,6-Trimethyl-1-(but-1'-en-3'-ol-1'-yliden)-cyclohex-3-en (108) als farbloses Öl.

IR (Film): 3330, 3010, 2960, 2915, 2875, 2820, 1955, 1645, 1445, 1380, 1355, 1085, 930, 715 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.07, 1.13 (2 s; 6- CH_3), 1.07 (d, $\underline{J}$ = 5.2 Hz; 2- CH_3), 1.27 (d, $\underline{J}$ = 6.4 Hz; 4'-H), 2.00 (mc, 2 H, 5-H), 2.73-3.27 (m; 1 H, 2-H), 4.33 (quint, $\underline{J}$ = 6.4 Hz; 1 H, 3'-H), 5.33-5.57 (m; 1 H, 2'-H), 5.60 (mc; 2 H, 3-H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.5, 23.3, 26.8, 29.3 (4 q; C-4', 2- CH_3 , 6- CH_3), 30.7 (d; C-2), 33.0 (s; C-6), 41.2 (t; C-5), 66.3 (d; C-3'), 99.8 (d; C-2'), 117.3 (s; C-1), 124.7, 131.0 (2 d; C-3, C-4), 195.7 (s; C-1').

Zusätzliche Peaks geringerer Intensität bei 19.3, 27.4, 30.5, 40.9, die vermutlich zu einem Stereoisomeren von 108 gehören.

MS (70 eV): m/e = 192 (27%, M^+), 177 (16), 175 (13), 159 (43), 148 (100), 133 (78), 119 (81), 105 (73), 92 (56), 91 (74).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ (192.30)	Ber.	C 81.20	H 10.48
	Gef.	C 80.67	H 10.03

Fraktion 3: 393 mg eines 35:65-Gemisches aus 108 und 109.

109 konnte nicht analysenrein erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tab. 16, S. 97.

Fraktion 4: 128 mg eines 1:1-Gemisches aus 99 und 109.

Insgesamt entstanden 59 % 108 und 22 % 109, bezogen auf umgesetztes 99.

b. Saure Hydrolyse von 99

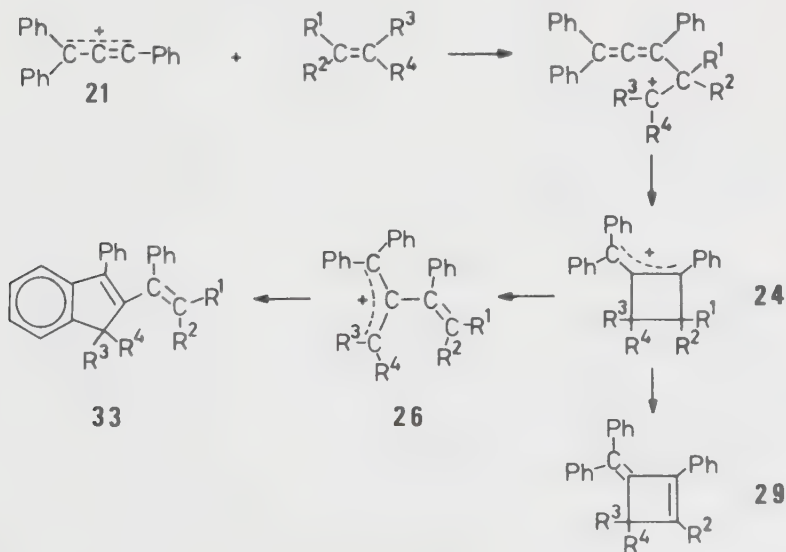
5.00 g (23.7 mmol) 99 wurden mit 200 ml 60%iger wäßr. Ameisensäure unter kräftigem Rühren 1.5 h auf 90-95°C erhitzt (Zusatz von ca. 50 mg Hydrochinon). Anschließend wurde in eine Lösung von 150 g KOH in 400 ml Wasser und 200 g Eis eingegossen und dreimal mit je 75 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen der Etherphase blieben 4.46 g rotes Öl. Durch Destillation konnten 2.3 g einer Fraktion mit Sdp. 52-62°C (Bad)/0.04 Torr erhalten werden, die außer δ-Damascon (100) noch eine geringe Menge einer unbekannten Verbindung enthält. (Spektroskopische Daten von 100 siehe Literatur 73.)

Im Destillationsrückstand konnte der Ester 110 als Hauptprodukt (ca. 1 g) nachgewiesen werden. Durch Hydrolyse des Rückstands mit ethanolischer KOH und anschließender Eliminierung des Alkohols in Methylenchlorid mit p-Toluolsulfonsäure wurde 110 in δ-Damascon übergeführt. Gesamtausbeute an δ-Damascon 70 %.

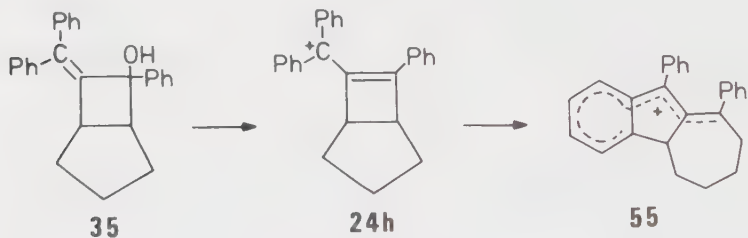
I. Zusammenfassung

1. Es wurden Methoden entwickelt, unter denen sich das Triphenylallenylkation 21 unter stabilen Ionenbedingungen gezielt an eine Alken-Einheit addieren läßt. 1:1-Additionsprodukte lassen sich z.B. dann isolieren, wenn ein Gemisch aus Triphenylpropargylalkohol und Alken zu Fluorsulfonsäure in einem nicht nucleophilen Lösungsmittel wie Methylenchlorid oder flüssigem Schwefeldioxid getropft wird.

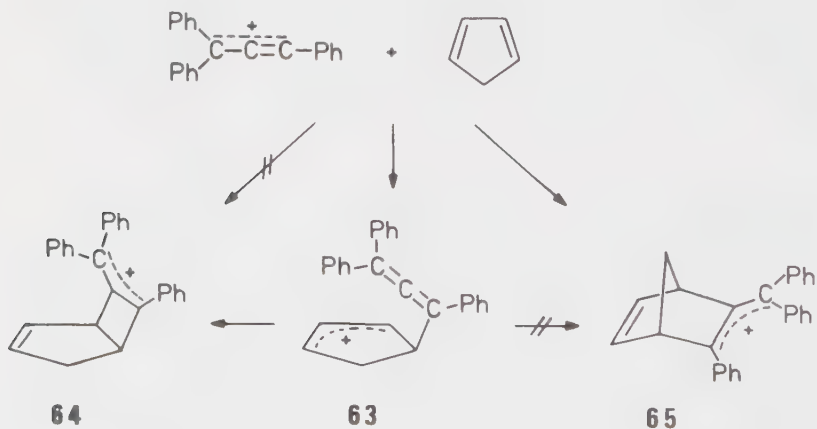
2. Das Triphenylallenylkation reagiert mit einfachen Olefinen in einer stufenweisen [2+2]-Cycloaddition zu den Cyclobutenylcarbinyllkationen 24, die durch Eliminierung die Methylencyclobutene 29 oder durch Ringöffnung über die 2-Vinylallylkationen 26 die 2-Vinylindene 33 bilden.



3. Die Umlagerung des [3.2.0]-bicyclischen Allylkations 24h zum Kation 55 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Ringöffnung ist gegenüber dem unsubstituierten Grundkörper (Bicyclo[3.2.0]hept-6-en) um den Faktor 10^{20} beschleunigt. Cyclobutenylcarbinyl-Kationen gehen damit im Gegensatz zu neutralen Cyclobutenen sehr leicht thermische Ringöffnungen ein.



4. Das Triphenylallenylkation reagiert mit Cyclopentadien in einer stufenweisen [2+2]-Cycloaddition über 63 zum Allylkation 64

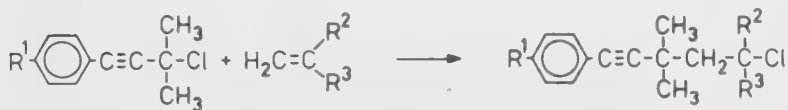


und in einer konzertierten [4+2]-Cycloaddition zum Allylkation 65. Allenylkationen verhalten sich somit im Gegensatz zu Vinylkationen und Ketenen auch als π_2s -Cycloadditionspartner.

5. Im Widerspruch zu Behauptungen in der Literatur reagieren Propinsäurechloride 78 mit Cyclopentadien glatt zu den Norbornadiencarbonsäure-Derivaten 79.



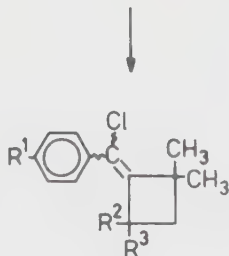
6. Die Alkynylchloride 81a - 81c lassen sich in Gegenwart von Zinkchlorid-Etherat an Isobuten und Styrol unter Bildung von γ -Alkynylalkylchloriden addieren. Durch Verwendung stärkerer Lewissäuren können α -Chlorbenzylidencyclobutane erhalten werden.



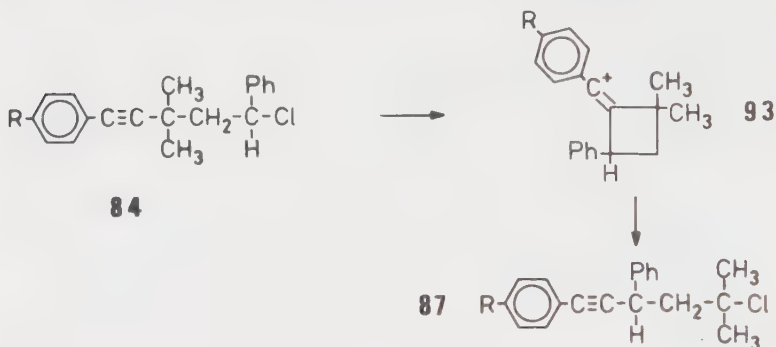
81a, $\text{R}^1 = \text{H}$

b, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$

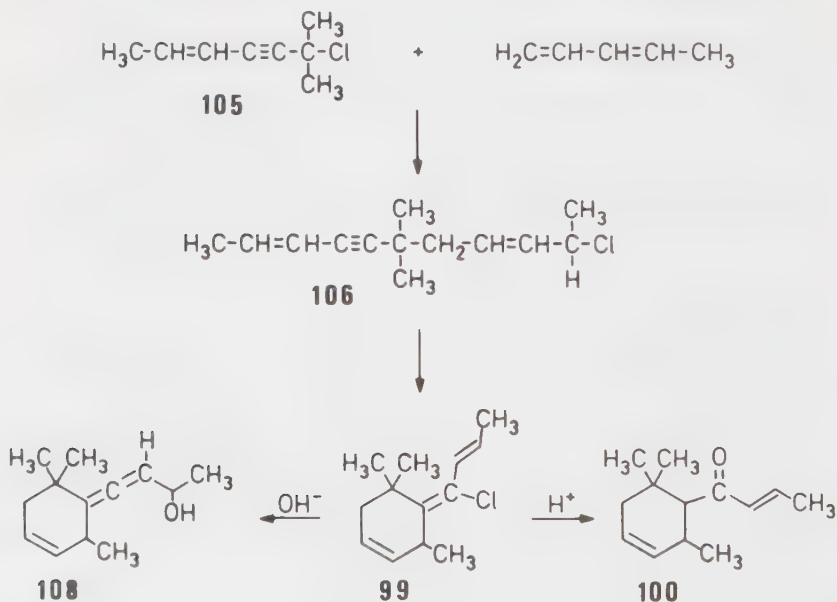
c, $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$



7. In Gegenwart einer Lewis-Säure lagern die 5-Chlor-alkine 84 unter 1,3-Alkinylwanderung zu den 5-Chlor-alkinen 87 um. Als Zwischenstufe wird das Vinylkation 93 angenommen.



8. Das Alkinylchlorid 105 läßt sich unter Zinkchlorid-Katalyse mit 1,3-Pentadien über das acyclische Allylchlorid 106 in das



Vinylchlorid 99 überführen. 99 hydrolisiert unter alkalischen Bedingungen zum Dehydro- δ -jonol 108, unter sauren Bedingungen zum δ -Damascon (100).

J. Literaturverzeichnis

- 1) M. Hanack, Acc. Chem. Res. 3, 209 (1970).
- 2) H.G. Richey und J.M. Richey, "Carbonium Ions" (Herausgeber G.A. Olah und P.v.R. Schleyer), Bd. 2, Wiley Interscience, New York, 1970, Kap. 21.
- 3) G. Modena und U. Tonellato, Adv. Phys. Org. Chem. 9, 185 (1971).
- 4) P.J. Stang, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 205 (1973).
- 5) L.R. Subramanian und M. Hanack, J. Chem. Educ. 52, 80 (1975).
- 6) Z. Rappoport, Acc. Chem. Res. 9, 265 (1976).
- 7) M. Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364 (1976).
- 8) M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978).
- 9) P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L.R. Subramanian, "Vinyl Cations", Academic Press, San Francisco, 1979.
- 10) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- 11) G. Hammen und M. Hanack, Angew. Chem. 91, 649 (1979).
- 12) A.E. Lodder, H.M. Buck und L.J. Oosterhoff, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 1229 (1970).
- 13) A.E. van der Hout-Lodder, J.W. de Haan, L.J.M. van de Ven, H.M. Buck, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 1040 (1973).
- 14) G.A. Olah und R.J. Spear, J. Am. Chem. Soc. 97, 1845 (1975).

- 15) G.A. Olah, J.S. Staral, R.J. Spear und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 97, 5489 (1975).
- 16) a. H.M.R. Hoffmann und H. Vathke-Ernst, Chem. Ber. 114, 2898 (1981);
b. H.M.R. Hoffmann und H. Vathke-Ernst, Chem. Ber. 114, 2208 (1981);
c. H.M.R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973).
- 17) a. H. Klein, A. Erbe und H. Mayr, Angew. Chem. 94, 63 (1982);
b. H. Klein und H. Mayr, Angew. Chem. 93, 1069 (1981);
c. H. Klein, G. Freyberger und H. Mayr, Angew. Chem. 95, 62 (1983).
- 18) H. Mayr und R. Schneider, Chem. Ber. 115, 3470 (1982).
- 19) H. Mayr und I.K. Halberstadt, Angew. Chem. 92, 840 (1980);
H. Mayr und I.K. Halberstadt-Kausch, Chem. Ber. 115, 3479 (1982).
- 20) H. Klein und H. Mayr, J. Org. Chem. 46, 4097 (1981); H. Mayr und H. Klein, Chem. Ber. 115, 3528 (1982).
- 21) H. Mayr, B. Seitz und I.K. Halberstadt-Kausch, J. Org. Chem. 46, 1041 (1981).
- 22) H. Mayr, Angew. Chem. 93, 202 (1981).
- 23) E. Bäuml, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1981.
- 24) H.G. Richey und J.M. Richey, "Carbonium Ions" (Herausgeber G.A. Olah und P.v.R. Schleyer), Bd. 2, Wiley Interscience, New York, 1970, S. 944.
- 25) H. Mayr, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 1980.

- 26) H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. 48, 1159 (1983).
- 27) G.A. Olah, R.J. Spear, P.W. Westerman und J.-M. Denis, J. Am. Chem. Soc. 96, 5855 (1974).
- 28) C.U. Pittman, jr. und G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 87, 5632 (1965).
- 29) P.E. Butler und K. Griesbaum, J. Org. Chem. 33, 1956 (1968).
- 30) H. Hüther und H.A. Brune, Org. Magn. Reson. 3, 737 (1971).
- 31) K. Griesbaum, H. Mach, R. Hittich, Chem. Ber. 115, 1911 (1982).
- 32) D.H. Williams und J. Flemming, "Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung", Thieme-Verlag, 1975, S. 140.
- 33) H.A. Szymanski, R.E. Yelin, "NMR Band Hand Book", IFI/Plenum, New York-Washington, 1968, S. 269.
- 34) E. Pretsch, I. Clerk, J. Seibl und W. Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer Verlag, Berlin, 1976.
- 35) P. Blicke und H. Hopf, Chem. Ber. 112, 3691 (1979).
- 36) H. Priebe, Dissertation, Universität Braunschweig.
- 37) a. G.A. Olah, G. Asensio und H. Mayr, J. Org. Chem. 43, 1518 (1978);
b. N.C. Deno, C.U. Pittman, jr. und J.O. Turner, J. Am. Chem. Soc. 87, 2153 (1965);
c. C.U. Pittman, jr. und W.G. Miller, J. Am. Chem. Soc. 95, 2947 (1973).

- 38) U. Edlund, Org. Magn. Reson. 11, 516 (1978).
- 39) J.E. Anderson und C.J. Hazlehurst, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 1188.
- 40) S. Kabuß, H.G. Schmid, H. Friebolin und W. Faißt, Org. Magn. Reson. 1, 451 (1969).
- 41) S. Kabuß, H.G. Schmid, H. Friebolin und W. Faißt, Org. Magn. Reson. 2, 19 (1970).
- 42) D.J. Bertelli und P. Crews, Tetrahedron 26, 4717 (1970).
- 43) E. Kloster-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 39, 1051 (1956).
- 44) W. Bremser, L. Ernst, B. Franke, "Carbon-13 NMR Spectral Data", Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 45) M. Santelli und M. Bertrand, Tetrahedron 30, 227 (1974).
- 46) E.N. Marvell, Thermal Electrocyclic Reactions, Academic Press, New York, 1980, S. 136.
- 47) B.K. Carpenter, Tetrahedron 34, 1877 (1978).
- 48) F. van Rantwijk und H. van Bakkum, Tetrahedron Lett. 1976, 3341.
- 49) G.A. Olah und R.J. Spear, J. Am. Chem. Soc. 97, 1539 (1975).
- 50) G.R. Branton, H.M. Frey, D.C. Montague und I.D.R. Stevens, Trans. Faraday Soc. 62, 659 (1966).
- 51) J.S. McConaghy, jr. und J.J. Bloomfield, Tetrahedron Lett. 1969, 3723.

- 52) K. Griesbaum, Angew. Chem. 81, 966 (1969).
- 53) T.L. Jacobs und D.M. Fenton, J. Org. Chem. 30, 1808 (1965).
- 54) J.R. Beattier, T. Gilson, K. Livingston, V. Fawcett und G.A. Ozin, J. Chem. Soc. A 1967, 712.
- 55) H.M. McConnell und R.E. Robertson, J. Chem. Phys. 29, 1361 (1958).
- 56) L.R. Schmitz und T.S. Sorensen, J. Am. Chem. Soc. 104, 2600 (1982).
- 57) Wilhelm von Occam, 1285-1349.
- 58) H. Saimoto, C. Houge, A.-M. Hesbain-Frisque, A. Mockel und L. Chosez, Tetrahedron Lett. 1983, 2251.
- 59) a. J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966);
b. J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Z. Naturforsch., 17b, 203, 1962;
c. J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967).
- 60) R.S. Glass und D.L. Smith, J. Org. Chem. 39, 3712 (1974).
- 61) J.S. Baum und H.G. Viehe, J. Org. Chem. 41, 183 (1976).
- 62) S.J. Cristol und R.T. LaLonde, J. Am. Chem. Soc. 81, 5417 (1959).
- 63) G.I. Poos, J. Kleis, R.R. Wittekind und J.D. Rosenau, J. Org. Chem. 26, 4898 (1961).
- 64) Die Diels-Alder-Reaktion von 2-Butinsäure mit Cyclopentadien wurde bei 185°C durchgeführt: F.-M. Simmross und P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1089.

- 65) a. H.L. Allinger und V. Zalkow, J. Org. Chem. 25, 701 (1960);
b. E.A. Hill, D.C. Link und P. Donndelinger, J. Org. Chem. 46,
1177 (1981);
c. H. Klein, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1982.
- 66) R. Garry und R. Vessière, Tetrahedron Lett. 1972, 2983.
- 67) E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll und E.sz. Kováts,
Helv. Chim. Acta 53, 541 (1970)
- 68) W. Renold, R. Näf-Müller, U. Keller, B. Willhalm und G. Ohloff,
Helv. Chim. Acta 57, 1301 (1974).
- 69) a. E. Demole und D. Berthet, Helv. Chim. Acta 54, 681 (1971);
b. B. Kimland, A.J. Aasen und C.R. Enzell, Acta Chem. Scand.
26, 2177 (1972);
c. E. Demole und P. Enggist, Helv. Chim. Acta 61, 2318 (1978).
- 70) Übersichtsartikel von G. Ohloff in Fortschritte d. Chem. org.
Naturst. 35, Springer Verlag, Wien, New York, 1978, S. 487.
- 71) K.S. Ayyar, R.C. Cookson und D.A. Kagi, J. Chem. Soc. Chem.
Comm. 1973, 161.
- 72) W.G. Dauben, A.P. Kozikowski und W.T. Zimmerman, Tetrahedron
Lett. 1975, 515.
- 73) K.S. Ayyar, R.C. Cookson und D.A. Kagi, J. Chem. Soc. Perkin I,
1975, 1727.
- 74) K.H. Schulte-Elte, F. Gautschi, W. Renold, A. Hauser, P. Frank-
hauser, J. Limacher und G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 61, 1125
(1978).
- 75) C.A. Grob und R. Spaar, Helv. Chim. Acta 53, 2119 (1970).

- 76) K. Hess und W. Weltzien, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54, 2511 (1921).
- 77) K.H. Meyer und K. Schuster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 819 (1922).
- 78) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 248.
- 79) A.L. van Geet, Anal. Chem. 42, 679 (1970).
- 80) F. Bergmann und L. Haskelberg, J. Am. Chem. Soc. 63, 2243 (1941).
- 81) f.-H. Simmross und P. Weyerstahl, Synthesis 1981, 72.
- 82) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Säurechloriden: "Organikum", 7. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1967, S. 409.
- 83) C. Moureu und R. Delange, Bull. Soc. Chim. 29, 648 (1903).
- 84) Organic Reactions, Bd. 5, S. 50.
- 85) G. Eglinton und M.C. Whiting, J. Chem. Soc. 1950, 3650.
- 86) Sh.O. Bandanyan, M.G. Voskanyan und G.G. Khudoyan, Arm. Khim. Zh. 1970, 804.

Lebenslauf

Englbert B ä u m l

geb. am	23. Juni 1952
Eltern	Engelbert Bäuml, Maurermeister, und Berta Bäuml, geb. Schultes
Familienstand	verheiratet seit 1979
Konfession	römisch-katholisch

1958 - 1963	Volksschule in Großkonreuth und Tirschenreuth
1963 - 1973	Stiftlandgymnasium Tirschenreuth
1973 - 1974	Grundwehrdienst in der Bundeswehr
1974 - 1981	Chemiestudium an der Universität Erlangen-Nürnberg: 1978: Diplom-Chemiker-Vorprüfung 1980: mündlicher Teil der Diplom- Chemiker-Hauptprüfung 1981: Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Mayr
1982 - 1984	Doktorarbeit bei Prof. Dr. H. Mayr

